



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

USO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS A BASE DE CELULOSA EN LA FORMACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS MONO Y BIMETÁLICAS DE PLATINO, ORO, PLATA Y COBRE CON APLICACIÓN EN CATÁLISIS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. VICENTE ESQUIVEL PEÑA

TUTORA

Dra. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2020



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**USO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS A BASE DE CELULOSA EN
LA FORMACIÓN Y ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
MONO Y BIMETÁLICAS DE PLATINO, ORO, PLATA Y COBRE CON
APLICACIÓN EN CATÁLISIS**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

M. en C. VICENTE ESQUIVEL PEÑA

**TUTORA
Dra. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**



Ciudad de México, junio 2020

Jurado asignado:

Presidente: Dra. América Rosalba Vázquez Olmos
Vocal: Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia
Vocal: Dr. Jesús Armando Luján Montelongo
Secretario: Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 113,
División de Estudios de Posgrado,
Facultad de Química, UNAM.

Materials Chemistry Division,
Department of Material and Environmental Chemistry,
Arrhenius Laboratory, Stockholm University, Sweden.

Asesor del tema:

Dra. Josefina de Gyves Marciniak

Sustentante:

M. en C. Vicente Esquivel Peña

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones que hicieron posible este trabajo:

Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

Stockholms Universitet, SU.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada para estudios de doctorado (2016-2020) con el número de becario 292787 (CVU 546485).

Asimismo, manifiesto mi gratitud al proyecto DGAPA-PAPIIT IN112415 “Producción in situ de nanopartículas de platino, oro, hierro y óxido de titanio en membranas poliméricas para su aplicación en catálisis y remediación ambiental” y al proyecto DGAPA-PAPIIT IN116017 “Uso de membranas poliméricas en la estabilización de nanopartículas de platino, plata, cobre y oro y de nanopartículas bimetálicas de cobre@platino y plata@platino soportadas en nanotubos de carbono con aplicación en catálisis”.

Al Swedish Research Council (*Vetenskapsrådet*) por el financiamiento para la compra de equipos, reactivos y movilidad académica (estancias de investigación en SU y asistencia a congresos) a través del proyecto 2014-1744-114653-30 “Ion transport across nanocellulose-inorganic hybrid membranes”.

A la Dra. Josefina de Gyves por la dirección del proyecto de tesis, la formación académica y los invaluable consejos que me ha brindado durante todos los años que he pertenecido al grupo de trabajo que lidera.

Al Dr. Germán Salazar Álvarez por abrirnos las puertas de su grupo de investigación para estrechar lazos de colaboración, por las asesorías durante mis estancias en SU y por las lecciones de sueco básico.

A la Dra. Pilar Cañizares Macías y el Dr. Rodolfo Zanella Specia, miembros del Comité Tutor.

A los miembros del Jurado por la revisión y enriquecimiento de la tesis.

A la Q. Nadia Munguía de la Facultad de Química, UNAM por los análisis de ICP-OES. A la QI. Cecilia Salcedo, al IQ. Ivan Puente y el M. en I. Víctor Lemus de la USAII-FQ-UNAM por los análisis de XRD, microscopía electrónica y análisis elemental. A la Dra. Guillermina Burillo y la Dra. Alejandra Ortega del ICN, UNAM por los análisis térmicos. Al M. en C. Atilano Gutiérrez y el M. en C. Marco Antonio Vera de la UAM-Iztapalapa por los análisis de RMN de sólidos. Al Dr. Gustavo López CCIQS-UAEMex por los análisis de XPS. A la Dra. Valentina Guccini y a Yulia Trushkina de *Stockholms Universitet* por proveer la CNF y su ayuda con el microscopio electrónico en SU. A la Dra. Sabrina Disch de *Universität zu Köln*, Alemania y la Dra. *Dominika Zákutná*, Institut Laue–Langevin, Francia por los análisis de SAXS.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi padre, **Vicente Esquivel Luna**, porque desde la infancia él despertó en mi la curiosidad por el mundo de las ciencias que me llevó a perseguir esta profesión.

PRODUCTOS ACADÉMICOS

Publicaciones

Esquivel-Peña, V.; Bastos-Arrieta, J.; Muñoz, M.; Mora-Tamez, L.; Munguía-Acevedo, N. M.; Ocampo, A. L.; de Gyves, J.*, Metal nanoparticle–carbon nanotubes hybrid catalysts immobilized in a polymeric membrane for the reduction of 4-nitrophenol. *SN Applied Sciences* **2019**, 1 (4), 347.

Equivel-Peña, V.; Guccini, V.; Kumar, S.; Salazar-Alvarez, G.; Rodriguez de San Miguel, E.; de Gyves, J.*, Hybrids Based on Borate-Functionalized Cellulose Nanofibers and Noble-Metal Nanoparticles as Sustainable Catalysts for Environmental Applications. *RSC Advances* **2020**, 10, 12460–12468.

Estancias

El estudio de la celulosa nanofibrilada como soporte y las caracterizaciones mediante TEM, STEM, AFM y XRD de los sistemas soportados en CNF se realizó en su mayoría durante las estancias en el Arrhenius Laboratory, Department of Material and Environmental Chemistry, Materials Chemistry Division, de la Universidad de Estocolmo, Suecia, bajo la dirección del Dr. Germán Salazar Álvarez del 4 de septiembre de 2017 al 4 de febrero de 2018 y del 19 de noviembre de 2018 al 11 de enero del 2019 con apoyo del proyecto 2014-1744-114656-30 del Swedish Research Council (*Vetenskapsrådet*).

Congresos

“Novel catalyst based on platinum nanoparticles supported in polymer inclusion membranes for pharmaceutical and environmental application” como presentación oral en **Primer Foro Internacional de Talento Mexicano Innovation Match MX**. Guadalajara, Jalisco, del 6 al 8 de abril, 2016

“On the use of polymer inclusion membranes to obtain supported metal nanoparticles as catalysts” presentado como poster en **X Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology CITEM 2016**. Ciudad de México, del 22 al 25 de mayo, 2016.

“Bimetallic metal nanoparticles on carbon nanotubes embedded in polymeric membranes as supported hybrid catalysts for environmental applications” como presentación oral en **Materials 2017**. Aveiro, Portugal, 9 del 12 de abril de 2017.

“Microwave-assisted digestion method for the quantification of the platinum content in polymer inclusion membranes” presentado como poster en **XIX Euroanalysis 2017**. Estocolmo, Suecia, del 28 de agosto al 1 de septiembre de 2017.

“Polymer inclusion membranes as support for nanoparticles” presentado como poster en **ASMCS 2017 meeting “Materials and Interfaces – Smart, Functional, Sustainable?”** Estocolmo, Suecia, del 24 al 26 de octubre de 2017.

“Hybrid Catalysts Supported in Polymeric Membranes for Sustainable Chemical Process Applications” presentado como poster en **2018 TechConnect World Innovation Conference & Expo**. Anaheim, California, EEUU, del 13 al 16 de mayo de 2018.

“Hybrid Catalysts Supported on Cellulose Nanofibers for Sustainable Environmental Applications” como presentación oral en **8th Arizona Student Energy Conference (AzSEC 2019)**. Tucson, Arizona, Estados Unidos del 13 al 15 de noviembre de 2019.

Actividad Académica

Participación en la actividad académica del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas **QuimiUNAM 2018** en la modalidad de cartel con el trabajo “Catalizadores híbridos soportados en membranas poliméricas para aplicaciones en química sustentable.” Ciudad de México, 7 de agosto 2018.

GLOSARIO

Nota: todas las siglas usadas provienen del inglés por ser la terminología más frecuentemente utilizada

Término	Significado
4-amp	<i>4-aminophenol</i> 4-aminofenol
4-hxp	<i>4-hydroxylaminophenol</i> 4-hidroxilaminofenol
4-nip	<i>4-nitrophenol</i> 4-nitrofenol
4-nop	<i>4-nitrosophenol</i> 4-nitrosofenol
AAS	<i>Atomic absorption spectroscopy</i> Espectroscopía de absorción atómica
ADG	<i>Adogen® 364</i> Adogen® 364
BLM	<i>Bulk liquid membranes</i> Membranas líquidas de volumen
CNC	<i>Cellulose nanocrystals</i> Nanocristales de celulosa
CNF	<i>Cellulose nanofibers</i> Nanofibras de celulosa
CNT	<i>Carbon nanotubes</i> Nanotubos de carbono
CTA	<i>Cellulose triacetate</i> Triacetato de celulosa
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> Depósito químico en fase vapor
DoC	<i>Degree of cross-linking</i> Grado de entrecruzamiento
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> Calorimetría diferencial de barrido
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> Espectroscopía de rayos-X por dispersión de energía
EELS	<i>Electron energy loss spectroscopy</i> Espectroscopía por pérdida de energía de los electrones

ELM	<i>Emulsion liquid membrane</i> Membranas líquidas de emulsión
FAAS	<i>Flame atomic absorption spectroscopy</i> Espectroscopía de absorción atómica por flama
GF-AAS	<i>Graphite furnace atomic absorption spectroscopy</i> Espectroscopía de absorción atómica por horno de grafito
HG-AAS	<i>Hydride generation atomic absorption spectroscopy</i> Espectroscopía de absorción atómica por generación de hidruros
HRTEM	<i>High-resolution transmission electron microscopy</i> Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> Espectrometría de masa por plasma de acoplamiento inductivo
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo con detector óptico
IEC	<i>Ionic exchange capacity</i> Capacidad de intercambio iónico
MES	<i>2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid</i> Ácido <i>N</i> -morfolinetansulfónico
MNP	<i>Metal nanoparticles</i> Nanopartículas metálicas
MWCNT	<i>Multi-walled carbon nanotubes</i> Nanotubos de carbono multipared
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> Resonancia magnética nuclear
NP	<i>Nanoparticles</i> Nanopartículas
NPOE	<i>2-Nitrophenyloctyl ether</i> 2-Nitrofeniloctil éter
PIM	<i>Polymeric inclusion membrane</i> Membrana polimérica de inclusión
PM	<i>Polymeric membrane</i> Membrana polimérica
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> Cloruro de polivinilo
SAXS	<i>Small angle X-ray scattering</i> Dispersión de rayos X en ángulo bajo
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> Microscopía electrónica de barrido

SLM	<i>Supported liquid membrane</i> Membrana líquida soportada
SPEEK	<i>Sulphonated polyether ether ketone</i> Poliéter éter cetona sulfonada
SPR	<i>Surface plasmon resonance</i> Resonancia de plasmón de superficie
STEM	<i>Scanning transmission electron microscopy</i> Microscopía electrónica de transmisión por barrido
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i> Microscopía electrónica de transmisión
TEMPO	<i>2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl radical</i> Radical N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> Análisis termogravimétrico
TOF	<i>Turnover frequency</i> Frecuencia de recambio
WDS	<i>Wavelength -dispersive X-ray spectroscopy</i> Espectroscopía de rayos-X por dispersión de longitudes de onda
XPS	<i>X-ray photoelectronic spectroscopy</i> Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	<i>X-ray diffraction</i> Difracción de rayos X
XRF	<i>X-ray fluorescence</i> Fluorescencia de rayos X

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	2
DEDICATORIA	3
PRODUCTOS ACADÉMICOS	4
GLOSARIO	6
ÍNDICE GENERAL	9
ÍNDICE DE FIGURAS	11
ÍNDICE DE TABLAS	13
RESUMEN	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUCCIÓN	16
1.1. SISTEMAS DE MEMBRANA	16
1.1.1. <i>Membranas líquidas</i>	16
1.1.2. <i>Membranas poliméricas de inclusión</i>	17
1.2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	17
1.2.1. <i>Estabilización de nanopartículas metálicas</i>	19
1.2.2. <i>Síntesis de nanopartículas metálicas</i>	19
1.2.3. <i>Nanopartículas metálicas en matrices poliméricas</i>	21
1.3. CATALIZADORES	22
1.3.1. <i>Catalizadores heterogéneos</i>	22
1.3.2. <i>Materiales de soporte para catalizadores heterogéneos</i>	23
1.3.3. <i>Caracterización de catalizadores soportados</i>	23
1.3.4. <i>Celulosa</i>	25
1.4. REDUCCIÓN CATALÍTICA DE 4-NITROFENOL	27
1.5. CATALIZADORES SOPORTADOS EN NANOMATERIALES DE CELULOSA.....	31
1.6. CATALIZADORES SOPORTADOS EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN	32
OBJETIVOS	35
HIPÓTESIS	36
2. EXPERIMENTAL	37
2.1. MATERIALES	37
2.2. EQUIPOS	37
2.3. METODOLOGÍA.....	38

2.3.1.	<i>Membranas poliméricas de inclusión</i>	38
2.3.1.1.	Preparación de PIM.....	38
2.3.1.2.	Síntesis de PtNP en PIM	38
2.3.2.	<i>Nanotubos de carbono de pared múltiple</i>	39
2.3.2.1.	Funcionalización de los nanotubos de carbono	39
2.3.2.2.	Identificación de los grupos funcionales en los MWCNT	39
2.3.2.3.	Determinación de la capacidad de intercambio	39
2.3.2.4.	Síntesis de nanopartículas metálicas y bimetálicas en nanotubos de carbono	40
2.3.2.5.	Formación de membranas poliméricas.....	40
2.3.3.	<i>Celulosa nanofibrilada</i>	40
2.3.3.1.	Síntesis de NP metálicas.	40
2.3.3.2.	Entrecruzamiento de las nanofibras de celulosa	41
2.3.3.3.	Formación de membranas	41
2.4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	41
2.5.	REDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL	42
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	43
3.1.	MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN COMO SOPORTE DE PtNP	43
3.1.1.	<i>Síntesis y caracterización de PtNP en PIM</i>	43
3.1.2.	<i>Pruebas de la actividad catalítica: reducción de 4-nip con PtNP/PIM</i>	47
3.2.	MWCNT COMO SOPORTE DE MNP	48
3.2.1.	<i>Preparación y caracterización del soporte de MWCNT</i>	48
3.2.2.	<i>Síntesis y caracterización de nanopartículas mono y bimetálicas en MWCNT</i>	51
3.2.3.	<i>MNP/MWCNT/PM</i>	57
3.2.4.	<i>Pruebas de la actividad catalítica: reducción de 4-nip con MNP/MWCNT</i>	58
3.3.	CNF COMO SOPORTE DE MNP	59
3.3.1.	<i>Oxidación y desfibrilación de la celulosa</i>	59
3.3.2.	<i>Síntesis y caracterización de MNP usando CNF como agente reductor</i>	60
3.3.3.	<i>Entrecruzamiento de CNF con boratos</i>	65
3.3.4.	<i>Pruebas de la actividad catalítica: reducción de 4-nip con MNP/CNF</i>	68
3.4.	COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES SOPORTES CATALÍTICOS	71
	CONCLUSIONES	74
	REFERENCIAS	75
	ANEXO 1	84
	ANEXO 2	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Perfil del cambio de concentración de 4-nip en función del tiempo. La línea discontinua roja indica la concentración de 4-hxp en función del tiempo, las líneas punteadas azules denotan los estadios de la reacción y t_0 representa el tiempo de inducción [96].	31
Figura 2. Esquema de una celda de transporte en un sistema de membranas, la membrana se coloca en medio de los dos compartimentos.	38
Figura 3. Transporte de Pt a través de la membrana. Alimentación: Pt^{IV} 25 mg L^{-1} HCl 1 mol L^{-1} . Recuperación: MES 0.01 mol L^{-1} .	43
Figura 4. Diagramas de Pourbaix para el sistema Pt–Cl (a) $[\text{Pt}]_{\text{tot}}$ 10^{-9} mol L^{-1} y $[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}$ 0.5 mol L^{-1} y (b) $[\text{Pt}]_{\text{tot}}$ 10^{-9} mol L^{-1} y $[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}$ 0.5 mol L^{-1} en medio amoniacal $[\text{NH}_3]_{\text{tot}}$ 1 mol L^{-1} [111].	44
Figura 5. a) Micrografía de TEM para PtNPs sintetizadas en PIMs empleando NaBH_4 en medio amoniacal, pH 10.5. y b) patrón de difracción electrónica de las mismas.	44
Figura 6. Espectros de FTIR para las membranas PIM blanco (curva A), PIM con PtIV (curva B) y PIM con PtNP (curva C) (a) espectro completo de 4000 a 650 cm^{-1} , b) y c) ampliaciones de las zonas marcadas en cian (espectro a) en donde se observa la interacción de las PtNP con el NPOE.	46
Figura 7. Espectro fotoelectrónico en la región del Pt para la muestra PtNPs-PIM donde se observan señales para Pt metálico solo e interaccionando con el sistema de electrones π del NPOE. Los círculos blancos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste al modelo teórico.	47
Figura 8. Espectros de FTIR para a) MWCNT_p , b) $\text{MWCNT}_{\text{ox}_1}$ y c) $\text{MWCNT}_{\text{ox}_2}$	49
Figura 9. Contenido de nitrógeno y capacidad de intercambio iónico para los MWNT prístinos y funcionalizados	50
Figura 10. Micrografías de TEM para MWCNT_p (a y b); $\text{MWCNT}_{\text{ox}_1}$ (c) y $\text{MWCNT}_{\text{ox}_2}$ (d).	51
Figura 11. Patrón de difracción de rayos X para MWCNT con y sin Ag NP empleando distintos agentes reductores	52
Figura 12. Imágenes de HRTEM para las muestras Ag NP/ $\text{MWCNT}_{\text{ox}_2}$ (a) y (b); Ag–Pt NP/ $\text{MWCNT}_{\text{ox}_2}$ (c) y (d)	54
Figura 13. Distribución de tamaño de partícula para NP mono y bimetalicas soportadas en MWCNT con a) oxidación 1 y b) oxidación 2	55
Figura 14. Espectro fotoelectrónico en la región del Pt para el catalizador Ag–Pt NP/ $\text{MWCNT}_{\text{ox}_2}$ mostrando señales de la interacción de Pt–Ag en energías de enlace 71.4 y 74.7 eV para los niveles atómicos $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$, respectivamente. Los círculos representan los datos experimentales y las líneas continuas representan el ajuste al modelo teórico.	57
Figura 15. Micrografía de SEM de (a) sección transversal de la membrana blanco, (b) sección tansversal de una memembrana cargada con MWCNT y (c) cara plana en contacto con el aire para la muestra Ag–Pt NP/ MWCNT /PM	58
Figura 16. Caracterización física de las CNF por AFM: (a) distribución de longitudes de las fibras, (b) distribución de diámetros y (c) imagen de las CNF obtenida por AFM	60

Figura 17. Banda de resonancia de plasmón de superficie para: (a) Au NP/CNF en función del pH de síntesis y (b) nanopartículas mono y bimetálicas en CNF.....	61
Figura 18. (a) Esquematación del proceso de síntesis de nanopartículas mono y bimetálicas empleando CNF, (b) imagen de TEM para Ag NP/CNF, (c) imagen de STEM de campo oscuro con detector anular de alto-ángulo para la muestra Ag@Au NP/CNF y (d) imagen de STEM-en-SEM de Au NP/CNF	61
Figura 19. Imágenes de TEM reducidas con NaBH ₄ a (a) temperatura ambiente y (b) 60 °C por 30 min.....	62
Figura 20. Distribución de tamaños de partícula obtenidos mediante TEM para AgNP/CNF (negro), Ag@Pt NP/CNF (rojo) y Ag@Au NP/CNF (azul).....	63
Figura 21. Perfiles de dispersión de rayos X en ángulo bajo para las muestras de catalizadores de Ag, Ag@Au y Ag@Pt NP/CNF considerando en su análisis a) únicamente partículas esféricas polidispersas sin agregar (la línea punteada representa la región donde el modelo ya no se ajusta a los datos experimentales, $Q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$), y b) partículas esféricas polidispersas junto con una pequeña fracción de agregados de NP de tipo fractal. Los símbolos vacíos representan los datos experimentales con sus barras de error y la línea negra continua representa el modelo teórico. Las curvas se corrieron verticalmente para que se puedan apreciar los datos de forma clara (Ag@Au x 5 y Ag@Pt x 25).....	65
Figura 22. (a) Espectro de FTIR de CNF con y sin entrecruzar con boratos y (b) diferencia entre el espectro de FTIR de CNF entrecruzada con borato menos el espectro de CNF sin entrecruzar. Los picos hacia arriba de la línea negra representan las señales que aparecen o aumentan con el entrecruzamiento y los picos hacia debajo de la línea negra representan las señales que disminuyen.....	66
Figura 23. Espectros de RMN de ¹¹ B en estado sólido para las membranas de CNF entrecruzadas con distintas cantidades de boratos. Borato libre (A), bis-quelato (B), mono-quelato alfa-beta (C) y alfa gamma (D)	67
Figura 24. Toma de agua de las membranas de CNF en función del grado de entrecruzamiento empleando borato como entrecruzante	68
Figura 25. Conversión de 4-nip a 4-amp en función del tiempo para el catalizador Ag@Au NP/CNF (a) espectros de UV-vis, (b) perfil de conversión de 4-nip en función del grado de entrecruzamiento y (c) actividad catalítica de los diferentes catalizadores soportados en CNF con ajuste a un modelo cinético de pseudo primer orden.....	69
Figura 26. Ciclos consecutivos de reducción catalítica de 4-nip usando el catalizador Ag@Au NP/CNF-B(5%) en suspensión (a) y en forma de membrana (b).....	70
Figura 27. Comparativo de las constantes catalíticas aparentes normalizadas por la cantidad de fase metálica para los distintos materiales sintetizados.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tamaño medio de partícula obtenido por TEM para los catalizadores MNP/MWCNT	54
Tabla 2. Contenido de fase metálica para los catalizadores de NP mono y bimetálicas soportados en MWCNT obtenidos mediante TGA y FAAS. Los resultados están expresados en mg de metal/g de catalizador.....	56
Tabla 3. Constantes catalíticas aparentes normalizadas por el contenido de metal para catalizadores de MNP/MWCNT/PMs and MNP/MWCNT.....	59
Tabla 4. Contenidos de fase metálica para las nanopartículas mono y bimetálicas obtenidos mediante ICP-OES. Los resultados están expresados en mol de metal/g de material obtenido.....	64
Tabla 5. Eficiencia catalítica para los catalizadores soportados en CNF sintetizados y sistemas similares reportados en la literatura.....	71
Tabla 6. Área específica para los diferentes soportes empleados.....	72

RESUMEN

Recientemente, las propiedades únicas que exhiben las nanopartículas metálicas (MNP) han derivado en una enorme atención en campos como la electrónica, almacenamiento de energía y catálisis. Sin embargo, uno de sus principales inconvenientes es su tendencia a aglomerarse y formar partículas más grandes. Por tanto, el uso de ligantes, surfactantes o polímeros como materiales de soporte o estabilizantes es una práctica común. Conocer y controlar la química en disolución de los procesos involucrados en la síntesis y la utilización de las MNP permite mantener las características singulares de las mismas, así como tener control sobre su forma y tamaño. Se ha estimado que el 90% de todos los productos químicos involucran al menos un paso catalítico en su manufactura, y en la mayoría de estos intervienen catalizadores heterogéneos. Idealmente, un catalizador debe de tener alta selectividad, bajo costo y alto número y frecuencia de recambio. En principio, esto se puede alcanzar cambiando el soporte, el ligante o las condiciones de reacción. Por otra parte, desde el punto de vista de la química verde, la recuperación del catalizador del medio de reacción de manera simple y completa es altamente deseada con el fin de favorecer su reúso.

En este trabajo se describe la influencia del soporte sobre la síntesis y el desempeño de MNP como catalizadores heterogéneos. Adicionalmente, se estudia el efecto de las condiciones de reacción y su correlación con los equilibrios químicos presentes en la disolución. En la primera parte se experimentó con el empleo de membranas poliméricas de inclusión a base de triacetato de celulosa como soporte polimérico en la síntesis de PtNP, lo cual constituyó una continuación del proyecto de maestría. En la segunda parte se buscó aumentar el área específica de los catalizadores mediante nanotubos de carbono de pared múltiple previamente funcionalizados (como soporte de partículas mono y bimetalicas), los cuales fueron incluidos en membranas poliméricas para facilitar su recuperación del medio de reacción. Finalmente, se emplearon nanofibras de celulosa como soporte de las MNP, las cuales combinan ventajas de los otros dos soportes (alta área específica y la capacidad de formar membranas). Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante varias técnicas analíticas tales como TEM, XRD, FTIR, ICP-OES, entre otras. La actividad catalítica se determinó usando como reacción modelo la reducción del 4-nitrofenol. En este punto se compararon los tres soportes y se hizo una correlación entre la actividad catalítica, las propiedades fisicoquímicas y la microestructura de los materiales.

ABSTRACT

Recently, the study of metal nanoparticles (MNPs) has gained presence in several fields such as electronics, energy storage and catalysis due to the unique properties. However, aggregation of MNPs is known to be one of the most common challenges. Therefore, protective ligands, surfactants or polymers are commonly used as support materials or stabilizers. A comprehensive understanding of the chemical processes where MNPs are involved, allows to preserve their unique properties and to control the size and morphology of MNPs. An estimate of 90% of all chemical products have at least one catalytic step in their manufacture process, involving a heterogeneous catalyst recurrently. An ideal scenario can be depicted where a catalyst has high selectivity, low cost, and a relatively high turnover number and frequency. These catalytic features can be achieved by tuning the solid support, the ligand or the reaction conditions. Additionally, catalyst recovery from the reaction media is still a challenge that must be addressed in order to enhance catalytic activity profile of a reaction according to the Green Chemistry principles.

In this work, we describe the catalytic support influence over the synthetic outcome and the performance of MNPs as heterogeneous catalysts. Furthermore, the effect of the reaction conditions and their correlation with the chemical equilibria in the aqueous medium were studied. In the first part, the synthesis and characterization of PtNPs in polymeric inclusion membranes containing cellulose triacetate as the polymeric support is reported, which is a follow-up of the work conducted during MSc studies. In the second part, previously functionalized multi-walled carbon nanotubes were used as support for mono- and bimetallic nanoparticles followed by the inclusion of these materials in cellulose triacetate polymeric membranes to increase the specific surface area and their recoverability and reuse. In the last section, cellulose nanofibers were used as support, which combines the advantages of the other two previous examples: high specific surface area and the tendency to form polymeric membranes). The obtained materials were characterized by several analytical technics such as TEM, XRD, FTIR, ICP-OES, among others. The catalytic activity was assessed on the 4-nitrophenol to 4-aminophenol reaction model. A comparison of the support materials and a correlation between the catalytic activity was carried out at this point, in addition to the physicochemical properties, and the microstructure of the catalyst.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Sistemas de membrana

Una membrana es una barrera semipermeable que separa dos fases fluidas, sobre las que ejerce un control selectivo de la transferencia de materia y energía. El estudio de los fenómenos que tienen lugar a través de las membranas se basa en el análisis de los flujos de las especies que están separadas por éstas (por ejemplo, flujos iónicos), y las fuerzas termodinámicas que los producen (gradientes de presión, temperatura, concentración, potencial eléctrico, potencial químico, etc.) [1].

Las técnicas con membranas permiten la separación, concentración o fraccionamiento de solutos; son en realidad sistemas de filtración sofisticados en donde se pueden abordar separaciones de especies químicas de tamaños inferiores a una micra.

La selectividad en la separación de sustancias puede depender del tamaño de poro (membranas porosas), de las diferencias de solubilidad (membranas densas) o de las interacciones químicas o electrostáticas entre solutos y membrana (membranas líquidas e intercambiadoras de iones) [1-2].

Las membranas pueden ser porosas o densas. Las membranas porosas consisten en una matriz sólida con orificios definidos o poros; éstas representan la forma más simple de membrana, el modo de separación se efectúa por exclusión a través de los poros en relación con el tamaño de las partículas.

En las membranas densas el soluto debe de pasar a través de la materia que constituye la membrana, por lo que se produce una separación a nivel molecular entre las especies disueltas. Estas membranas se emplean para separar mezclas de gases, líquidos o analitos en disolución como: especies neutras (alcoholes, ácidos, porfirinas, complejos metálicos, etc.), iones (cationes metálicos, oxoaniones, cloruros, compuestos de coordinación, etc.) y también en procesos de desalación por ósmosis inversa [1-3].

1.1.1. Membranas líquidas

Las membranas líquidas están formadas por una fase del mismo estado de agregación, pero inmisible en las fases que separan. Entre los tipos de membranas líquidas más conocidos se encuentran las membranas líquidas de volumen (BLM), membranas líquidas de emulsión (ELM) y membranas líquidas soportadas (SLM). La composición de una SLM consiste en un soporte polimérico poroso impregnado de una fase líquida, la cual se encuentra inmovilizada en los poros del soporte por fuerzas capilares y

contiene al agente extractante disuelto en un solvente orgánico. Dado que las fuerzas capilares son interacciones débiles, comúnmente este tipo de membranas presentan una baja estabilidad debido a la pérdida del extractante [4]. Las SLM esencialmente siguen los mismos principios que la extracción sólido líquido, a diferencia de que en estos sistemas la extracción y reextracción tienen lugar en un solo paso. El mecanismo más ampliamente aceptado para el transporte de solutos en una SLM es la disolución-difusión: el soluto se disuelve en la membrana y difunde a través de ella debido a que se ha impuesto un gradiente de potencial químico entre las fases que separa la membrana [5-6].

1.1.2. Membranas poliméricas de inclusión

Paralelamente, junto con las SLM, se desarrollaron las membranas poliméricas de inclusión (PIM) [7]. Se considera que tienen una estructura en un estado líquido (plástico) o un estado vítreo, dependiendo de su temperatura de transición vítrea. Su nombre deriva de la inclusión del extractante en el soporte polimérico de la membrana y se caracterizan por tener una mayor estabilidad que las SLM. Además, es posible utilizar una menor cantidad de extractante haciéndola más económica. A pesar de la inmovilización del extractante en la fase polimérica, la estabilidad de las PIMs por la pérdida del extractante con los ciclos de uso sigue siendo una de sus principales limitaciones [5].

Los componentes de una PIM son: el soporte polimérico (comúnmente triacetato de celulosa o policloruro de vinilo), un plastificante y un extractante [7]. El extractante es un componente esencial de las membranas poliméricas y se trata de un agente complejante o intercambiador de iones, el cual es el responsable de transportar el ion en cuestión a través de la membrana [8-9]. Por otro lado, el plastificante actúa con las cadenas del polímero a nivel molecular para incrementar la movilidad entre ellas. Los efectos más evidentes de un plastificante se basan en la disminución de la temperatura de transición vítrea del polímero base, teniendo como efecto una mayor flexibilidad, disminución de la viscosidad y mejor integración y dispersión de los componentes de la membrana [10].

1.2. Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas (MNP) son cúmulos de átomos metálicos los cuales tienen dimensiones nanométricas; típicamente se considera como nanopartículas aquellas que se encuentran dentro de 1 a 100 nanómetros de diámetro. Las nanopartículas (NP) pueden contener desde unas cuantas decenas de átomos hasta miles de ellos.

Debido a la variación de las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, entre otras de las MNP, estos materiales han tenido gran auge en distintas áreas del conocimiento con aplicaciones sumamente variadas. Uno de los campos en los que el estudio de las nanopartículas tiene especial interés es la catálisis, debido a su reducido tamaño y a la gran cantidad de átomos en su superficie, los cuales están disponibles para catalizar transformaciones químicas de otros sustratos [11]. Las MNP combinan las bondades de la catálisis tanto heterogénea como homogénea, sirviendo como punto de enlace entre éstas.

Para que las nanopartículas puedan ser utilizadas como catalizadores es necesario que tengan una composición, forma y tamaño definidos, además de que puedan ser fácilmente dispersadas [12-13].

Dado el reducido tamaño de las MNP, éstas tienen una elevada reactividad y relativa inestabilidad. Al entrar en contacto entre sí, las MNP tienden a aglomerarse, perdiendo sus propiedades especiales. Por tanto, los métodos de síntesis de las MNP requieren usualmente de la adición de agentes estabilizantes, los cuales pueden ser ligantes orgánicos, tensoactivos, sales, polímeros o líquidos iónicos [14-15]. La formación de aglomerados resulta principalmente en la disminución de su actividad catalítica, por tal motivo es de suma importancia que al preparar las nanopartículas estas estén dispersas.

Los metales del grupo del platino, especialmente Pt, son constitutivos de catalizadores excelentes y versátiles en varias reacciones importantes, que desafortunadamente son poco abundantes en la naturaleza [16], por lo cual se encarece su uso como catalizadores. Al utilizar una delgada capa de un metal noble sobre un núcleo de un metal convencional se disminuye la cantidad del metal noble empleado aunque también se modifican las propiedades catalíticas, como resultado del efecto sinérgico en la estructura cristalina y electrónica del material [17-18]. En el caso de nanopartículas de Fe/Pt, cuando el hierro se utiliza como el núcleo cristalino, se obtienen catalizadores que combinan las ventajas del bajo costo y una fácil recuperación de las NP gracias a las propiedades magnéticas del Fe y el uso de un campo magnético externo [19]. Por su parte, Zhang y colaboradores han producido catalizadores consistentes en NP con un núcleo de hierro amorfo recubiertos con una delgada capa de Pt (NP núcleo/coraza), soportadas sobre carbono, encontrando que el núcleo de hierro amorfo contiene mayor cantidad de defectos de red lo cual permite modular la estructura electrónica de forma tal que aumenta la actividad catalítica [20-21].

1.2.1. Estabilización de nanopartículas metálicas

Debido a que las distancias entre nanopartículas son muy pequeñas las fuerzas de van de Waals provocan su atracción entre sí dando lugar a aglomerados. Para evitar esto, se puede emplear un agente estabilizante durante la preparación de las nanopartículas, que induce fuerzas opuestas a las de atracción [22].

Existen tres métodos generales de estabilización para MNP: estabilización electrostática, estabilización estérica y estabilización electroestérica.

La estabilización electrostática se genera por la absorción de iones en la superficie de la MNP, la cual frecuentemente tiene una carga electrostática positiva. La absorción de los iones crea una doble capa eléctrica alrededor de la nanopartícula, lo que provoca una repulsión coulombica entre las partículas evitando así la agregación [11].

La estabilización estérica se presenta cuando se usan moléculas orgánicas voluminosas que actúan como capas protectoras sobre la superficie metálica [23]. La interacción entre nanopartículas se ve disminuida debido a la restricción de movimiento. Los compuestos más usados son polímeros.

La estabilización electroestérica consiste en un efecto combinado de las estabilizaciones electrostáticas y estéricas, y se logra al utilizar tensoactivos iónicos para estabilizar a las nanopartículas ocurre un efecto combinado de los dos anteriores, la estabilización electroestérica. Los tensoactivos iónicos tienen un grupo polar que genera una doble capa eléctrica y tienen una cadena lipofílica, la cual genera la capa estérica [24].

1.2.2. Síntesis de nanopartículas metálicas

Se han desarrollado distintos métodos de preparación de nanopartículas con las que se puede controlar propiedades como la forma, tamaño y dispersión. Los diferentes métodos de preparación de nanopartículas suelen clasificarse en métodos físicos y métodos químicos. Los primeros consisten en la subdivisión del agregado metálico y, por lo general, requieren equipos especiales para generar las MNP, aumentando el costo de producción. Por el contrario, los métodos químicos suelen ser más sencillos y económicos. Algunos ejemplos de métodos físicos son la deposición química catódica, la ablación láser, los métodos sonoquímicos, la electrodeposición, la polimerización por plasma y la síntesis laminar tipo Langmuir-Blodgett [25-26]. Existen diferentes métodos químicos para preparar NP en medio líquido entre los cuales se encuentran: reducción química de una sal, descomposición térmica, fotoquímica y

sonoquímica, síntesis de vapor metálico, métodos electroquímicos y descomposición de precursores organometálicos [11, 15].

También pueden prepararse MNP vía química a través de los métodos basados en nanoreactores que utilizan surfactantes, dendrímeros y polímeros [27-29]. La síntesis en reactores poliméricos ha ido en aumento en los últimos años y en muchas ocasiones no interfiere en la aplicación final de las nanopartículas [30-31] e, incluso, potencializa sus propiedades para dicha aplicación aunque en ocasiones la eliminación del polímero puede ser complicada [32].

Los métodos más usuales en la síntesis de MNP son: coprecipitación, deposición/precipitación o impregnación. En la coprecipitación se emplean precursores solubles tanto del soporte como del metal, los cuales son precipitados al mismo tiempo ajustando algún parámetro fisicoquímico (por ejemplo el pH). Posteriormente se efectúa la separación del soporte y el metal por filtración, para ser entonces secados, calcinados y reducidos a la forma metálica. La deposición/precipitación comprende igualmente una precipitación del precursor metálico en presencia de una suspensión del soporte seguida de los mismos pasos que en el caso anterior. Finalmente, la impregnación consiste en mojar con una disolución del precursor metálico a partículas del soporte seco de tal manera que la disolución del metal impregne los poros del soporte. Al secarse el soporte, la sal metálica precipita en los poros. Posteriormente el soporte es calcinado y reducido mediante algún proceso químico o electroquímico para formar las partículas metálicas dentro de los poros [33-34].

Papadimitriou, *et al.* determinaron la actividad catalítica de nanopartículas bimetálicas de Cu@Pt, Ni@Pt y Co@Pt en electrodos de carbón vitreo para la electrooxidación de metanol [35]. Los autores encontraron que las nanopartículas bimetálicas tienen una mayor actividad catalítica en comparación con PtNP además de que el sistema Cu@Pt es el que ofrece los mejores resultados. Esto lo atribuyen al efecto sinérgico del Cu en la estructura del Pt [35-36].

Como se ha mencionado, las propiedades de las MNP cambian con respecto a las del material en bulto. Una de las propiedades en donde se puede apreciar este cambio es el potencial redox. De acuerdo con el trabajo de Plieth, a medida que decrece el tamaño de partícula el potencial de reducción decrece, por lo que el material es más propenso a la oxidación [37]. Esta disminución puede ser tan drástica de modo que se favorezcan reacciones redox inusuales en la escala macroscópica. Ruiz *et al.* observaron este fenómeno con nanopartículas de cobre soportadas sobre una matriz polimérica [38]. Observaron la reacción de anfolización del cobre, logrando estabilizar al Cu^I en el polímero. Posteriormente

aprovecharon esta característica para realizar el desplazamiento galvánico del cobre por Pt y formaron nanopartículas del tipo núcleo/coraza [39].

Aherne *et al.* trabajaron sobre el desplazamiento galvánico de la plata por oro y llevaron aún más lejos sus investigaciones, al sintetizar nanopartículas con formas y características específicas, por ejemplo, prismas triangulares huecos [40]. El diseño de distintas nanoformas permite la especialización de las MNP para aplicaciones específicas.

La principal desventaja al utilizar estos métodos de síntesis es el control del tamaño y distribución de las MNP formadas. Ya que además de requerir tamaños de partícula pequeños para maximizar el área de la fase catalíticamente activa, se requiere de la alta y homogénea dispersión de las NP en el soporte para asegurar una composición constante en el catalizador y de este modo maximizar la eficiencia [41].

1.2.3. Nanopartículas metálicas en matrices poliméricas

La inclusión de NP en membranas aporta varios beneficios, mejora la estabilidad mecánica, la disminución de la toxicidad o la mejora de un proceso como el tratamiento de aguas residuales [30-31]. También se encuentra reportada la catálisis de reacciones utilizando nanopartículas de paladio soportadas en membranas poliméricas [42].

En la literatura está reportada la síntesis de nanopartículas en dispositivos de membrana, Bonggotgetsakul *et al.* [43] reportaron la síntesis superficial de nanopartículas de oro en membranas de triacetato de celulosa (CTA) mediante extracción sólido líquido y reducción química, así como del uso de membranas a base de ácido dietilhexilfosfórico y policloruro de vinilo (PVC) para la formación de nanopartículas de plata, empleando un proceso de intercambio iónico seguido de la reducción con ácido ascórbico a pH 2 [44].

Otros trabajos que reportan la obtención de nanopartículas metálicas en matrices poliméricas se enfocaron a la obtención de nanopartículas de platino y cobre dentro de matrices a base de poliéter éter cetonas sulfonadas (SPEEK) para el desarrollo de sensores amperométricos [45]. Su estudio se basa en la interacción de sitios sulfónicos en la matriz con metales divalentes los cuales se reducen para formar nanopartículas metálicas. De igual manera Ruiz *et al.* reportan la síntesis superficial de CuNP en membranas de intercambio catiónico (SPEEK) y su posterior modificación recubriéndolas con una delgada capa de algún metal del grupo del platino [46], lo que permite proteger al cobre de la oxidación manteniendo la sensibilidad de sensores preparados a base de nanopartículas núcleo/coraza [39]. La

principal limitación al realizar el método de extracción sólido líquido es que el metal se encuentra enriquecido en la superficie de la membrana o resinas intercambiadoras de iones mencionadas, por tanto, su síntesis es superficial.

1.3. Catalizadores

Un catalizador es una sustancia selectiva que aumenta la velocidad de una reacción [33]. Los catalizadores funcionan interviniendo en la para que proceda por un mecanismo diferente con energía de activación menor, incrementando su velocidad.

La catálisis puede agruparse en dos tipos distintos: catálisis homogénea y heterogénea. La catálisis heterogénea resulta cuando el catalizador se encuentra en una fase diferente en la cual procede la reacción, mientras que en la catálisis homogénea se encuentran en la misma fase [47]. Dado que la mayoría de las reacciones químicas tienen lugar en disolución, los catalizadores homogéneos son compuestos estables en disolución. Este tipo de catálisis tiene como ventaja la accesibilidad de los reactivos al catalizador al encontrarse en el mismo medio. Por otro lado, en la catálisis heterogénea intervienen procesos difusivos de los reactivos hacia el catalizador, así como del producto hacia el seno de la disolución. La principal ventaja de la catálisis heterogénea es la facilidad con la que se puede recuperar el catalizador, lo cual no es tan simple para la catálisis homogénea.

1.3.1. Catalizadores heterogéneos

En la industria química cerca de un 90% de los productos requieren del uso de un catalizador en su proceso [48-49] y en su mayoría son utilizados catalizadores heterogéneos [49]. La eficiencia del proceso catalítico depende del área específica expuesta de la fase catalíticamente activa y la estabilidad del catalizador. A medida que el tamaño del catalizador disminuye el proceso catalítico mejora puesto que el área específica aumenta, siendo el área específica óptima la obtenida para catalizadores con tamaños de partículas entre 1-10 nm. Dada la dificultad para trabajar con estos tamaños de partícula en reactores, comúnmente se utilizan cuerpos de soporte los cuales son usualmente materiales porosos que permiten altas cargas de partículas metálicas altamente dispersas. Dichos soportes están constituidos por materiales inorgánicos, poliméricos o carbón [33].

Otro factor importante en la eficiencia de un catalizador soportado es la accesibilidad de la fase catalíticamente activa hacia los reactivos. En el caso de la fase catalíticamente activa dentro de los poros de un soporte inorgánico, debe estar en contacto directo con la fase líquida circundante, aún cuando

solo una parte de su superficie es accesible a las moléculas de los reactivos. En el caso de los soportes poliméricos, la fase catalíticamente activa está dentro de la matriz y por lo tanto, el contacto con las moléculas de los reactivos está mediada por el hinchamiento de las redes poliméricas en la fase líquida. Los reactivos involucrados en una reacción catalizada por metales deben poder entrar a la matriz, que es donde ocurre la reacción. Por consiguiente, las propiedades fisicoquímicas de la matriz polimérica deben estar diseñadas para potenciar la transferencia de masa. Una de estas propiedades es la porosidad ya que ha sido demostrado que la modificación en el número y tamaño de los poros en los materiales poliméricos influye en las propiedades catalíticas [50].

1.3.2. Materiales de soporte para catalizadores heterogéneos

En catálisis heterogénea el material más usado como soporte de nanopartículas es el carbono en sus diferentes formas alótropicas tales como nanoespirales [51-52], nanofibras [51, 53] y nanotubos (CNT) [51, 54-55]. En particular para el estudio de reacciones en fase líquida se prefieren los nanotubos de pared múltiple (MWCNT) debido a la gran superficie externa y mesoporosidad [56].

A pesar de las muchas ventajas que presentan los catalizadores de nanopartículas metálicas soportadas en CNT, existen retos importantes como son la recuperación del catalizador del medio de reacción (y así reducir el impacto ambiental) así como favorecer el reúso del catalizador sin pérdida de su reactividad. El uso de membranas poliméricas se perfila como una alternativa viable para la disminución de ambas problemáticas, manteniendo altas capacidades catalíticas y mejor estabilidad mecánica, además de disminuir la toxicidad [31, 42, 57].

1.3.3. Caracterización de catalizadores soportados

Para caracterizar las MNP soportadas se combinan una gran variedad de técnicas de tal manera que se pueda determinar sus propiedades físicas. Entre los parámetros más comunes a determinar cuando se trabaja con NP se encuentran: el tamaño, forma y la dispersión en el material de soporte [32]. Para poder obtener esta información la técnica más empleada es la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que es indispensable en el estudio de las MNP. Son dos modos de operación en TEM: microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y difracción electrónica. Ambos son útiles para obtener la estructura cristalina de las nanopartículas de manera local. Si se desea conocer con certeza las posiciones de los átomos en las nanopartículas, la microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM) es la técnica ideal para hacerlo [58].

Existen diferentes técnicas de rayos X que proporcionan información tanto cristalográfica como elemental. La difracción de rayos X de polvos (XRD) proporciona información cristalográfica del conjunto de las NP en y se puede estimar el diámetro medio de cristal o dominio cristalográfico (τ) utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 1) [59] donde K es la constante de factor de forma, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de Bragg para el plano cristalográfico con índices de Miller (hkl) y β es el ancho de pico a la mitad de la altura para el plano (hkl). La espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) y de longitud de onda (WDS) proporcionan información de la composición elemental semicuantitativa de las NP de forma local, y con la fluorescencia de rayos X (XRF) se obtiene la composición elemental del conjunto de nanopartículas. Estas tres técnicas espectroscópicas se pueden acoplar al microscopio electrónico [25, 58].

Ecuación 1:
$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Al hacer uso de otras técnicas acopladas al microscopio electrónico como son la espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS) se puede conocer la composición elemental de las nanopartículas de manera cuantitativa y local, así como la información de su ambiente electrónico y químico (estado de oxidación y elementos vecinos) [58]. Esta información también se puede conocer mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), que es una técnica de superficie por penetrar apenas unas cuantas capas atómicas [60]. Asimismo, se puede emplear otras técnicas con radiación sincrotrón para tal efecto [13, 58].

En la caracterización de las nanopartículas también se emplean técnicas espectroscópicas como la espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, resonancia magnética nuclear (NMR) y espectroscopía UV-Vis. Esta última se ha empleado para caracterizar las bandas de plasmón de las MNP [60]. Cuando se emplean ligantes como estabilizantes, se pueden determinar los grupos funcionales presentes en la superficie de la NP de acuerdo a los desplazamientos de las frecuencias de vibración con respecto al ligante libre; también se puede determinar la interacción del ligante con la NP por NMR ^1H , ^{13}C y/o algún heteroátomo activo en NMR [15].

El análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) son herramientas útiles para evaluar los cambios fisicoquímicos que ocurren con la temperatura, como transiciones de fase, adsorción y desorción de gases, procesos de oxidación y degradación de los componentes de un catalizador [61]. Para el caso de catalizadores soportados basados en nanopartículas

metálicas o cerámicas, la técnica de TGA puede ser empleada con fines cuantitativos para determinar el contenido de fase metálica en los catalizadores. Al calcinar el material de soporte en atmosfera oxidante, el residuo corresponde a la fase metálica.

Otras técnicas útiles en el análisis elemental son las espectroscopías atómicas: espectroscopía de absorción atómica (AAS) en sus tres versiones de atomización: flama (FAAS), generación de hidruros (HG-AAS) y por horno de grafito (GF-AAS). También la espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo con detector óptico (ICP-OES), espectrometría de masa por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y XRF. Todas ellas requieren, por lo general, de un pretratamiento de la muestra como pueden ser digestiones ácidas o fusiones alcalinas para lograr tener los constituyentes en solución acuosa, a excepción de XRF que permite la introducción de muestras sólidas directamente [62].

1.3.4. Celulosa

Una familia de polímeros de gran interés para la fabricación de membranas es la de celulosa y sus derivados. La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza que presenta amplias ventajas como ser hidrofílico, insoluble en agua, de cadena lineal, con una estructura jerárquica de fibras que puede aprovecharse para la fabricación de nano y microestructuras [63]. Recientemente, con el estudio de sus nanoformas (nanofibras, nanocristales y nanoalambres) se han reportado diversas aplicaciones: agentes antivirales, ingeniería de tejidos, supercapacitores, catalizadores, membranas y materiales sorbentes para tratamiento de aguas, etc. [64-65]. Más aún, la combinación de nanocelulosa con NP inorgánicas es una alternativa potencial a materiales multifuncionales basados en un componente renovable [66-67].

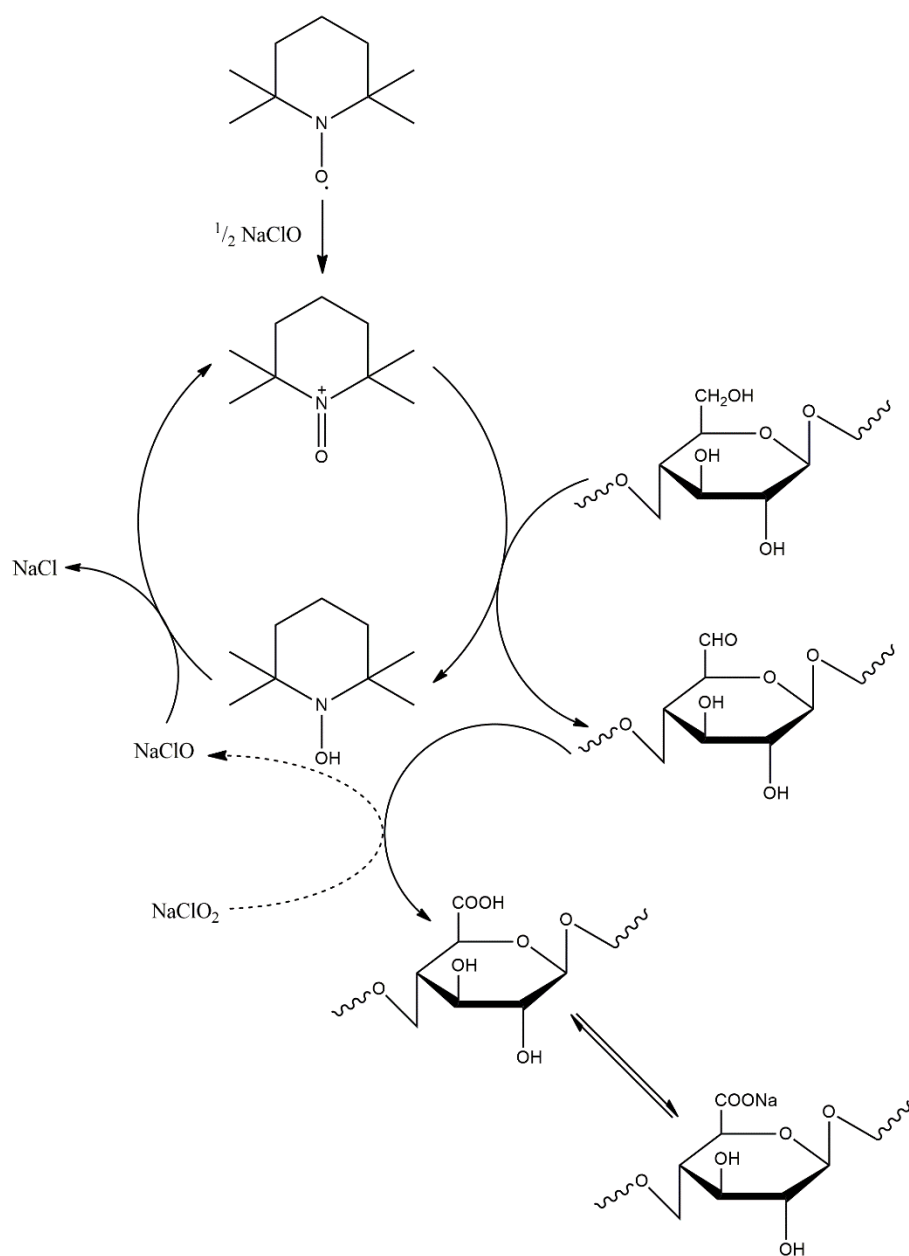
La celulosa es un polímero compuesto únicamente por unidades de β -glucosa unidas por enlaces β -1,4-glucosídicos formando un polisacárido de cadenas lineales desde cientos y hasta miles de unidades de celobiosa (dímero de dos unidades de anhidrocelulosa). La celulosa contiene terminaciones reductoras que consisten en grupos hemiacetal, capaces de reducir iones metálicos como el oro, plata, platino o cobre y formar nanopartículas metálicas [64, 67-75].

Para sus diversas aplicaciones, las cadenas de celulosa pueden ser modificadas o funcionalizadas a través de los grupos hidroxilo de los anillos de glucosa; por ejemplo, los éteres y ésteres de celulosa (como el triacetato de celulosa) han sido ampliamente utilizados para la fabricación de películas, recubrimientos y membranas, como materiales de construcción, fármacos y texturizantes de alimentos

[65]. Actualmente, las técnicas disponibles para poder separar la celulosa en sus componentes a escala nanométrica abren la puerta para su aplicación en materiales de avanzada.

Para obtener celulosa en escala nanométrica se requieren de dos pasos principales, el primero es la purificación y homogenización, y el segundo la separación de los constituyentes de la celulosa en las nanofibras [67]. La madera representa una de las mayores fuentes de celulosa, después de separarla de los otros dos componentes principales (lignina y hemicelulosa), pudiendo lograrse este paso vía tratamientos mecánicos. Posteriormente, puede obtenerse la separación de las nanofibras vía tratamientos oxidativos como la oxidación mediada por TEMPO (radical *N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) [76]. La ventaja de la oxidación mediada por TEMPO es la modificación química selectiva del grupo hidroxilo primario en el carbono 6 a un grupo carboxilado. Al formar los grupos carboxílicos y ajustar el pH de la disolución se pueden mantener estabilizadas las fibras por repulsiones coulómbicas [67].

Saito *et al.* son pioneros en la oxidación selectiva de celulosa empleando el radical TEMPO [76-78], la cual actúa solamente sobre el carbono 6 de las unidades de glucosa formando un carbonilo de aldehído en esa posición, seguido de una oxidación de Pinnick para formar el carboxilato correspondiente (Esquema 1). En la síntesis de Saito se emplean clorito e hipoclorito de sodio como oxidantes, además de hidróxido de sodio para mantener el pH del medio en 10. El grado de oxidación de la celulosa, cuantos C6 serán convertidos a grupos carboxílicos, depende de la cantidad de hipoclorito de sodio que se agregue a la reacción, por tanto, la capacidad de intercambio también variará en función de la cantidad de NaClO añadido durante la funcionalización [79].



Esquema 1. Mecanismo de reacción para la oxidación selectiva de celulosa empleando el radical TEMPO, clorito e hipoclorito de sodio, reportado por Saito *et al.* [78]

1.4. Reducción catalítica de 4-nitrofenol

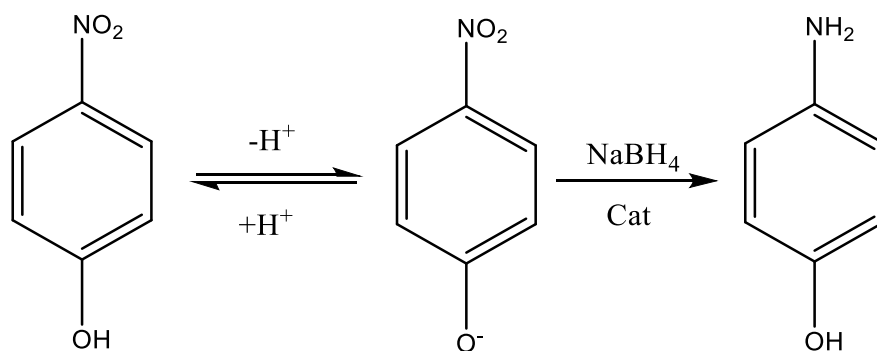
Los compuestos nitroaromáticos son contaminantes comunes tanto de aguas como de suelos. Son ampliamente usados en la industria y en agricultura, por tanto, su presencia y permanencia en aguas de desecho es alarmante [80]. Por lo tanto, el estudio de su remoción y/o tratamiento es de vital importancia. La hidrogenación selectiva para formación de aminas, compuestos más inocuos al medioambiente, es una alternativa simple, rápida y efectiva para su tratamiento. Adicionalmente, las

aminas aromáticas son productos de gran utilidad a nivel industrial. Por ejemplo, al reducir el 4-nitrofenol (4-nip) se obtiene 4-aminofenol (4-amp), el cuál puede ser empleado en la síntesis de analgésicos, antipiréticos, reveladores fotográficos, tintes para el cabello, inhibidores de corrosión, entre otros [81].

En contraste con la catálisis homogénea, un catalizador heterogéneo se encuentra en una fase diferente a la mezcla de reacción, por ejemplo, un catalizador sólido y una mezcla de reacción líquida o gaseosa. Por lo tanto, para catalizar efectivamente la reacción, los reactantes deben de absorberse en su superficie. El proceso de adsorción puede ser descrito por isotermas de adsorción como las isotermas de Langmuir, Freundlich o BET.

Estos tipos de isotermas pueden utilizarse para modelar las reacciones en la superficie de un catalizador, dependiendo de si sólo uno de los reactantes o ambos son adsorbidos en la superficie del catalizador, será el tipo de mecanismo más adecuado para el modelaje de la cinética de reacción.

La reacción de reducción de 4-nip a 4-amp, usando como agente reductor borohidruro de sodio, es comúnmente utilizada como un modelo para probar la actividad catalítica de las MNP en la reducción de nitrocompuestos aromáticos [82-86]. Esta reacción sirve como un modelo casi ideal para probar la actividad de los sistemas catalíticos, pues no es viable en su ausencia (Esquema 2). Se ha estudiado ampliamente dicha reacción y se conoce que, en condiciones de exceso de borohidruro de sodio la cinética es de pseudo primer orden. Los catalizadores más empleados para esta reacción están basados en oro o paladio [42, 87-88].



Esquema 2. Reacción simplificada de la reducción catalítica de 4-nip a 4-amp empleando NaBH_4 como agente reductor.

Para la reacción de reducción de 4-nip en medio alcalino utilizando MNP como catalizadores, está reportado que el mecanismo es del tipo Langmuir-Hinshelwood [24, 89-94], en este mecanismo, ambos

reactivos se adsorben en la superficie de la NP. El mecanismo supone que se procede a través de los pasos siguientes.



Donde A y B son los reactivos y C el producto; * representa un sitio activo, o sitio de adsorción, disponible en el catalizador. El paso determinante de la velocidad de reacción es la reacción entre los reactivos adsorbidos, se considera que los procesos de adsorción son rápidos. Dado que los reactivos deben encontrarse adsorbidos en sitios adyacentes. Finalmente, el producto se desorbe de la superficie y regresa a la mezcla de reacción. Ambos reactivos compiten por los sitios activos, por lo tanto, si uno de ellos tiene una mayor afinidad por los sitios del catalizador, un incremento en su concentración disminuirá la velocidad con la que la reacción procede puesto que se verá impedida la adsorción del segundo reactivo [47]. si no hay reacciones acopladas, la velocidad de la reacción está descrita por la Ecuación 6.

Ecuación 6: $r = Sk\theta_A\theta_B$

La velocidad de reacción (r) es proporcional a la superficie total de todas del catalizador en disolución (S), a la constante catalítica (k) y a la fracción de superficie cubierta por A y B (θ_A y θ_B , respectivamente). Introduciendo las formas de la isoterma de Langmuir para la superficie cubierta, la ley de velocidad se representa por la Ecuación 7.

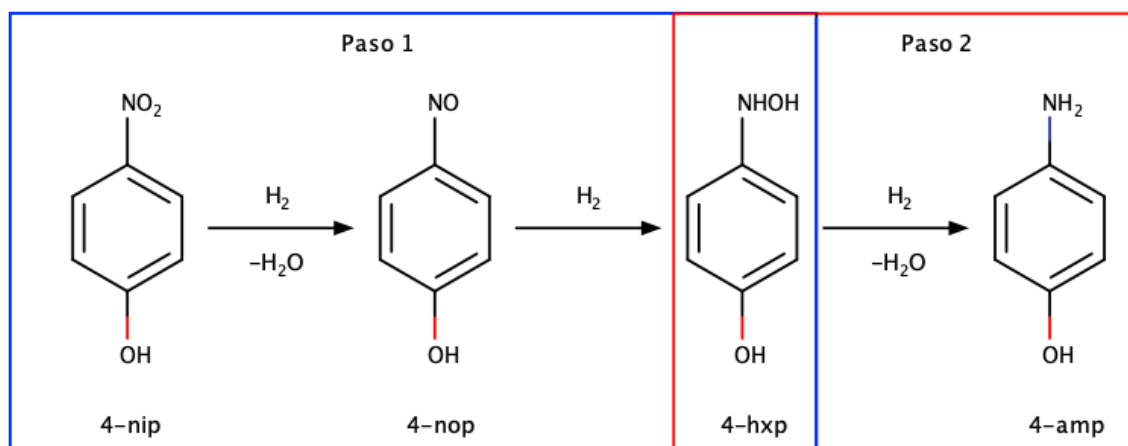
Ecuación 7:
$$r = \frac{kSK_A[A]K_B[B]}{(1+K_A[A]+K_B[B])^2}$$

Si uno de los reactivos se encuentra en un exceso grande con respecto al otro (por ejemplo, B) la velocidad se puede calcular como una reacción de pseudo primer orden, Ecuación 8.

Ecuación 8:
$$r = \frac{kSK_A[A]K_B[B]}{(1+K_A[A]+K_B[B])^2} = k_{app}[A]$$

Donde k_{app} es la constante catalítica aparente de la reacción de pseudo primer orden.

Para el caso de la reducción de 4-nip sobre MNP empleando NaBH₄ como agente reductor, se ha reportado que la cinética se ajusta al mecanismo del tipo Langmuir Hinshelwood [84, 90-95]. Recientemente Gu *et al.* [89, 96] y Kong *et al.* [81] han reportado diversos intermediarios en la conversión de 4-nip a 4-amp. Gu *et al.* [96] proponen el mecanismo cuando la reacción precede sobre MNP (Esquema 3). En el primer paso (rectángulo azul, Esquema 3) el 4-nip es reducido a 4-nitrosfenol (4-nop) que es rápidamente convertido en 4-hidroxi laminofenol (4-hxp), el cual identifican como el primer intermediario estable. La reducción de 4-hxp a 4-amp es el paso determinante de la reacción, denotado como paso 2 (rectángulo rojo, Esquema 3). Adicionalmente, se proponen equilibrios de adsorción/desorción para cada uno de los compuestos y se establece que todas las reacciones ocurren en la superficie del catalizador.



Esquema 3. Mecanismo de reducción de 4-nip a 4-amp catalizado por MNP vía la formación de los intermediarios 4-nitrosfenol (4-nop) y 4-hidroxi laminofenol (4-hxp), propuesto por Gu *et al.* [96].

La expresión de la ley de velocidad a la que llegan los autores se presenta en la Ecuación 9, donde k_1 es la constante de velocidad para el paso 1 del Esquema 3, K_i representan las constantes de los equilibrios de adsorción/desorción de cada “i” compuesto involucrado en la reacción.

Ecuación 9:

$$r = -\frac{d[4-nip]}{dt} = k_1 S \frac{(K_{4-nip}[4-nip])^n K_{BH_4^-}[BH_4^-]}{(1+(K_{4-nip}[4-nip])^n + K_{4-hxp}[4-hxp] + K_{BH_4^-}[BH_4^-])^2}$$

Del modelo anterior se proponen dos estadios en el avance de la reacción (Figura 1). El régimen temprano (estadio I), donde la concentración de 4-hxp comienza a aumentar hasta alcanzar el estado estacionario (estadio II), el cuál se mantiene hasta que la reacción se complete. En la Figura 1 se

esquematizan los cambios observados en el perfil del cambio de concentración de 4-nip en función del tiempo. Una vez alcanzado el estado estacionario la reacción sigue una cinética de pseudo primer orden.

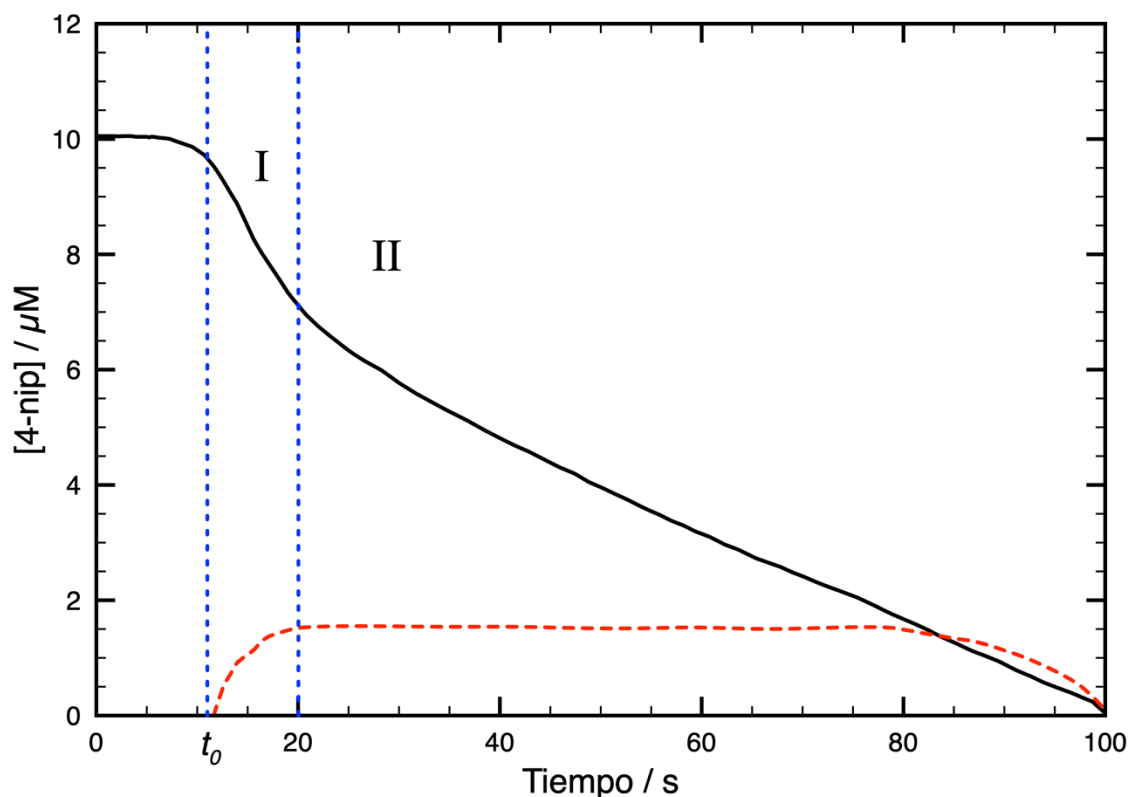


Figura 1. Perfil del cambio de concentración de 4-nip en función del tiempo. La línea discontinua roja indica la concentración de 4-hxp en función del tiempo, las líneas punteadas azules denotan los estadios de la reacción y t_0 representa el tiempo de inducción [96].

Adicionalmente se ha observado que con catalizadores soportados, usualmente se requiere de un tiempo de inducción (t_0) para que comience la reacción, relacionado con el tiempo necesario para que los reactivos lleguen a la superficie de las nanopartículas y sean adsorbidos en esta.

1.5. Catalizadores soportados en nanomateriales de celulosa

Los nanomateriales de celulosa presentan mejoras en la estabilidad y reactividad comparados con los soportes convencionales de catalizadores, aportando características adicionales como la alta selectividad, siendo al mismo tiempo alternativas sustentables a los métodos tradicionales [97]. Los materiales híbridos de celulosa-MNP han sido ampliamente probados como catalizadores heterogéneos

mediante la reacción de reducción de 4-nip a 4-amp observándose valores de frecuencia de recambio (TOF) superiores a cuando las MNP están soportadas en otros polímeros [42, 88, 92-93, 98-103].

Koga *et al.* reportaron la síntesis de AuNP y AgNP soportadas en la superficie de nanofibras de celulosa TEMPO [101]. Los autores utilizaron los grupos carboxílicos de la celulosa oxidada para anclar a los precursores metálicos y posteriormente reducirlos con borohidruro de sodio, formando así MNP de 5 nm de diámetro estimado. Los materiales fueron probados en la reducción de 4-nip, reportando un valor TOF de 2.5–840 veces mayor para las AuNP, en comparación cuando son soportadas en polímeros convencionales (i.e. poliestireno, quitosano) siendo del valor TOF de 563 h⁻¹ para el mejor catalizador. De forma similar, Azetsu *et al.* [98] reportaron la producción de AuNP y Au-Pd NP sobre celulosa nanofibrilada (CNF), obteniendo valores de TOF (657 h⁻¹ para Au-Pd NP de 4 nm) similares a los reportados por Koga *et al.*

Por otro lado, Eisa *et al.* [99] emplearon nanocristales (CNC) de celulosa obtenidos mediante hidrólisis ácida con H₂SO₄. Estos materiales fueron mezclados con HAuCl₄ o AgNO₃ y se utilizó ácido ascórbico como agente reductor. La reacción se llevó en estado sólido, después de 24 h a 40 °C se observó la formación de las MNP debido al cambio de color. Se obtuvieron nanopartículas de tamaño entre 18 y 25 nm y con valores TOF para la reducción de 4-nip de 420 y 532 h⁻¹ para AgNP y AuNP, respectivamente. Adicionalmente, Yan *et al.* y Wu *et al.* han reportado la síntesis de AuNP en CNC empleando a la misma celulosa como agente reductor [102-103], promoviendo térmicamente la reacción de reducción de los cationes metálicos, obtuvieron nanopartículas con diámetros promedios de 5 nm (Yan *et al.*) y 30.5 nm (Wu *et al.*) con valores TOF para la reducción de 4-nip de 641 y 109 h⁻¹, respectivamente.

1.6. Catalizadores soportados en membranas poliméricas de inclusión

En la literatura existen varios reportes de membranas polimérica que se han usado como soporte de MNP, la mayoría de estos reportes emplean a las membranas como materiales sorbentes de cationes metálicos que posteriormente son reducidos con un agente externo como NaBH₄ [43-44, 104]. En estos trabajos las NP se encuentran en la superficie de las membranas.

Los trabajos realizados en el grupo de investigación de la Dra. De Gyves son los únicos que emplean las membranas en sistemas de transporte para cargar el metal en la membrana [57, 105]. Así, los metales son distribuidos a lo largo de la membrana, además de tener un mayor control sobre el tamaño de las MNP.

Mora-Tamez *et al.* reportaron el uso de PIM conteniendo CTA como polímero base, 2-nitrofeniloctiléter (NPOE) como agente plastificante, y la amina comercial Adogen® 364 (mezcla equimolar de trioctilamina y tridecilamina, ADG) como extractante [57]. En estos sistemas se extrajo AuCl_4^- en medio de ácido clorhídrico 1 mol L^{-1} (disolución de alimentación) a la membrana colocando como disolución de despojo un amortiguador de ácido *N*-morfolinetansulfónico (MES) pH 6 y concentración 0.01 mol L^{-1} , para mantener el gradiente de $[\text{H}^+]$ como fuerza motriz del sistema. Bajo estas condiciones se observó la reducción *in situ* y concertada del Au^{III} por medio de la amina. Las AuNP se obtuvieron con un diámetro promedio de 36.7 nm. Además, se observó una moderada actividad catalítica para la reducción de 4-nip.

Esquivel-Peña reportó en su tesis de maestría la extracción de Pt^{IV} empleando un sistema de membrana muy semejante (56% CTA, 22% NPOE y 22% ADG), la disolución de alimentación estaba compuesta por PtCl_6^{2-} 25 ppm en HCl 1 mol/L y la disolución de despojo MES pH 6 y concentración 0.01 mol L^{-1} [105]. Se observó la extracción del Pt^{IV} a la membrana, pero no su reextracción a la disolución de despojo. El platino extraído en las membranas fue reducido con NaBH_4 a pH 11 (impuesto por el borato resultante de la descomposición del NaBH_4) obteniéndose una mezcla de Pt metálico y PtO_2 , observado mediante difracción electrónica (tamaño promedio de $2.3 \pm 0.3 \text{ nm}$, medido por TEM). La actividad catalítica de estas NP embebidas en la PIM fue mayor que para las AuNP reportadas por Mora-Tamez.

PLANTEAMIENTO

Cerca del 90% de los procesos industriales involucran el uso de un catalizador en al menos uno de los pasos, siendo la mayoría catalizadores heterogéneos [48-49]. Encontrar catalizadores más eficientes y amigables con el ambiente, junto con el aumento de su recuperación y reúso son los retos de la catálisis heterogénea. Las nanopartículas forman excelentes catalizadores al aumentar la relación área/volumen, sin embargo, tienen una alta tendencia a aglomerarse. El uso de polímero como método de estabilización de NP es de los más eficientes y utilizados en catálisis, pero, en muchos casos los polímeros disminuyen la actividad catalítica de la NP puesto que disminuyen la cantidad de átomos expuestos o dificultan el acceso de los reactivos a las NP. Otros materiales de soporte, finamente particulados, como los nanotubos de carbono, mantienen la actividad catalítica de las NP pero dificultan la recuperación del catalizador y la purificación de los productos de reacción [32].

En este trabajo se reporta la influencia que el soporte tiene sobre la síntesis y el desempeño de MNP como catalizadores heterogéneos. Adicionalmente, se estudia el efecto de las condiciones de reacción y su correlación con los equilibrios químicos presentes en la disolución. En la primera parte se emplearon PIM a base de CTA como soporte polimérico, NPOE como plastificante y ADG como extractante en la síntesis de PtNP. El uso de las PIM permitió un método de recuperación del Pt a una matriz polimérica, la cual ayuda a mantener control del tamaño de las PtNP formadas por la microestructura de la membrana, aprovechándolo para la obtención de catalizadores soportados. En la segunda parte, para aumentar el área específica se emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple previamente funcionalizados como soporte de partículas mono y bimetálicas, los cuales fueron incluidos en membranas poliméricas para facilitar su recuperación del medio de reacción y aumentar la porosidad (área específica) de las membranas. Finalmente, se emplearon nanofibras de celulosa como soporte de las MNP, las cuales combinan ventajas de los otros dos soportes, alta área específica y la capacidad de formar membranas, en la obtención de catalizadores heterogéneos altamente eficientes en la reducción de nitrocompuestos aromáticos que además fueron fácilmente recuperables del medio de reacción y pueden ser reutilizados varias veces.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar nanopartículas metálicas (Pt, Au, Ag, Cu) y nanopartículas bimetálicas (Ag@Pt, Ag@Au, Cu@Pt y Cu@Au) empleando membranas poliméricas como nuevos soportes de nanocatalizadores y evaluar las propiedades catalíticas para su eventual aplicación en remediación ambiental.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar PtNP en membranas poliméricas de inclusión compuestas de triacetato de celulosa (CTA), 2-nitrofeniloctileter y Adogen® 364.
- Funcionalizar la superficie de nanotubos de carbono con grupos oxigenados mediante tratamientos oxidativos.
- Obtener nanopartículas de platino, oro, plata y cobre empleando como soporte nanotubos de carbono multipared (MWCNT) funcionalizados.
- Obtener nanopartículas de platino, oro, plata y cobre empleando como soporte celulosa nanofibrilada (CNF).
- Formar nanopartículas bimetálicas de Ag@Pt, Ag@Au, Cu@Pt y Cu@Au mediante desplazamiento galvánico del Cu o Ag por iones de Pt(II) u Au(III) en ambos sistemas (MWCNT y CNF).
- Formar membranas poliméricas empleando CTA o CNF junto con las nanopartículas metálicas o las MNP/MWCNT.
- Caracterizar las nanopartículas mono y bimetálicas para determinar la composición, el tamaño, la estructura y la dispersión en los soportes empleando diversas técnicas analíticas (FTIR, FAAS, ICP-OES, TGA, DRX, SEM, TEM, AFM, XPS y SAXS).
- Evaluar la capacidad catalítica de las nanopartículas metálicas y bimetálicas empleando la reducción de 4-nitrofenol como reacción modelo; comparar su eficiencia con catalizadores reportados en la literatura.
- Establecer la correlación entre el contenido, tamaño y dispersión de las nanopartículas obtenidas y la naturaleza de la composición del soporte, así como de las condiciones de reducción empleadas con la capacidad catalítica de los materiales obtenidos.

HIPÓTESIS

La naturaleza del soporte y el medio de reducción de los precursores metálicos serán determinantes en la síntesis, estabilización y distribución de las nanopartículas, lo cual tendrá incidencia en la actividad catalítica. El uso de membranas en la síntesis y/o estabilización de nanopartículas metálicas y bimetálicas, beneficiará en el control del tamaño y la dispersión en el soporte, así como facilitará la recuperación y el reúso de los catalizadores.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Todos los reactivos fueron adquiridos del más alto grado de pureza disponible y usados tal como se recibieron, sin purificaciones adicionales. Los MWCNT prístinos fueron comprados de SES Research (pureza de carbono >95%, diámetro externo de 10–30 nm, longitud 5–15 μm). Las nanopartículas metálicas se sintetizaron usando los precursores metálicos $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, $\geq 99.9\%$), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich, 99.995%), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (Sigma Aldrich, 98%), AuCl_3 (Sigma Aldrich, >99%), AgNO_3 (Baker and Adamson, >99.98%) y CuSO_4 (J.T. Baker, 99.97%), como reductores se usaron NaBH_4 (Merck, 98%), citrato de sodio (Aldrich, 99%) y ácido ascórbico (Aldrich, 99%). Para la preparación de las membranas poliméricas se emplearon triacetato de celulosa (CTA, Sigma Aldrich), 2-nitrofeniloctiléter (NPOE, Sigma Aldrich, 99%), Adogen[®] 364 (Witco, 98%) y diclorometano (CH_2Cl_2 , J.T. Baker, 99%). Asimismo, se usaron HCl (Sigma Aldrich, 36% v/v), HNO_3 (J. T. Baker, 65.4% v/v), H_2SO_4 (J. T. Baker, 98%), NaOH (Sigma Aldrich, 98%), NH_3 (Sigma Aldrich, grado HPLC), etanol (Sigma Aldrich, grado espectroscópico) Na_2CO_3 (Sigma Aldrich, $\geq 99.5\%$), NaHCO_3 (Sigma Aldrich, 99.7%), ácido 2-(N-morfolino)etilensulfónico (MES, Sigma, Aldrich, 99.5%), biftalato de potasio (Sigma Aldrich, $\geq 99.5\%$), KBr (Pike Technologies, grado espectroscópico), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Mallinckrodt, 99%) y pulpa de celulosa (Domsjö Fabriker AB, Suecia). Los estándares para ICP-OES, Pt (1000 mg L^{-1} en 5% de HCl), Au (1000 mg L^{-1} en 5% de HCl), Ag (300 mg L^{-1} en 5% de HCl) y Cu (1000 mg L^{-1} en 5% de HCl), todos ellos marca Fluka. Todas las disoluciones fueron preparadas usando agua desionizada (resistividad 18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$).

2.2. Equipos

Se emplearon los equipos de para las técnicas analíticas siguientes: los espectros de UV-visible fueron adquiridos en un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 201; para FTIR se ocupó un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX equipado con un dispositivo de diamante de reflexión total atenuada (ATR) DureSampl IR II SensiIR Technologies; los análisis de XPS se realizaron en un espectrómetro JEOL JPS-9200; para FAAS se usó un espectrofotómetro Perkin Elmer 3100; para ICP-OES se empleó un espectrofotómetro Thermo Scientific iCAP 6000 series; el análisis elemental se realizó en un equipo Perkin Elmer 2400; para TGA se ocupó un equipo TA Instruments Q50; para DRX se se empleó un difractómetro PANalytical X'Pert; los experimentos de SAXS se realizaron en con radiación sincrotrón en usando el equipo GALAXI (Gallium Anode Low-Angle X-ray Instrument) en las instalaciones del Jülich Centre for Neutron Science (JCNS) en Alemania; las imágenes de SEM se adquirieron en un microscopio

electrónico de barrido JEOL JSM-7401F mientras que las para las imágenes de TEM se empleó un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010; para AFM se utilizó un microscopio Veeco Dimensions 3100 SPM. Finalmente, para NMR se utilizó un espectrómetro Bruker Avance-II 300.

2.3. Metodología

2.3.1. Membranas poliméricas de inclusión

2.3.1.1. Preparación de PIM

Las PIMs fueron preparadas pesando cantidades adecuadas del soporte (CTA), plastificante (NPOE) y acarreador (ADG). Los componentes se disolvieron en 10 mL de CH_2Cl_2 y se mezclaron por agitación magnética en un vaso de precipitados de vidrio hasta obtener una disolución homogénea. La mezcla fue vertida en una caja Petri de vidrio (5 cm diámetro) y se dejó evaporar el disolvente durante la noche. Una vez formada la membrana fue desprendida con cuidado y puesta en hidratación durante 12 h para poder ser usada. El grosor promedio de las membranas medidas por SEM fue de 38×10^{-6} m. Los experimentos de transporte se llevaron a cabo utilizando una celda acrílica de transporte (como la presentada en la Figura 2) de dos compartimientos con capacidad de 100 mL cada uno a 20 ± 2 °C y con agitación de 600 rpm. El área expuesta de la membrana en el transporte fue de 4.52 cm^2 . La concentración del metal en las fases acuosas fue determinada por FAAS a distintos intervalos de tiempo.

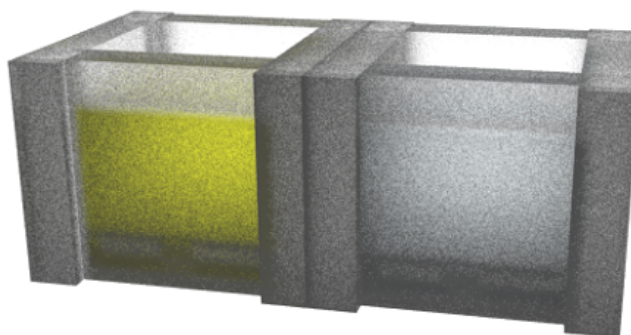


Figura 2. Esquema de una celda de transporte en un sistema de membranas, la membrana se coloca en medio de los dos compartimientos.

2.3.1.2. Síntesis de PtNP en PIM

Una vez que finalizó el experimento de transporte, se sumergieron las membranas en una disolución de NaBH_4 0.01 mol L^{-1} en un amortiguador de amonio/amoniaco pH 10.5 y concentración 0.1

mol L⁻¹. Las membranas se sumergieron por distintos intervalos de tiempo a temperatura ambiente y manteniendo una agitación mecánica constante.

2.3.2. Nanotubos de carbono de pared múltiple

2.3.2.1. Funcionalización de los nanotubos de carbono

Para oxidar la superficie de los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) se probaron dos metodologías diferentes. El primer procedimiento (oxidación 1) se basó en lo reportado por Muñoz *et al* [106], se pesaron 1.25 g de MWCNT, se agregaron 50 mL de HNO₃ concentrado y se colocaron en agitación asistida por ultrasonido durante 2 h. Pasado este tiempo se realizaron lavados con agua desionizada hasta pH neutro, centrifugando entre cada lavado a 3500 rpm durante 5 min. El material se secó en la estufa a 60 °C durante 48 h.

El segundo procedimiento (oxidación 2) es una modificación a lo reportado por Wang *et al.* [107], se pesaron 0.25 g de MWCNT, se agregaron lentamente 25 mL de una mezcla de H₂SO₄:HNO₃ en relación 10:9 mientras se mantenían bajo sonicado, al terminar la adición de la mezcla ácida se calentó a 60 °C durante 90 min y con agitación constante. Pasado este tiempo se procedió a añadir 1.2 L de agua desionizada para parar la reacción y se filtraron a vacío lavando los nanotubos hasta pH neutro. El material se secó a vacío a 60 °C durante 24 h.

2.3.2.2. Identificación de los grupos funcionales en los MWCNT

Para identificar los grupos funcionales fijados en los MWCNT se obtuvieron espectros de infrarrojo de los nanotubos de carbono por la técnica de pastillas de KBr en un equipo Perkin Elmer Spectrum GX utilizando transmisión directa del haz.

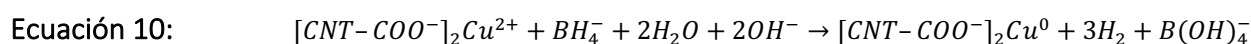
2.3.2.3. Determinación de la capacidad de intercambio

Para determinar de forma indirecta la cantidad de grupos ácidos carboxílicos que se encuentran en la superficie de los nanotubos se determinó la capacidad de intercambio de éstos. Aproximadamente a 0.04 g de MWCNT (prístinos, tratamiento oxidativo 1 y tratamiento oxidativo 2) se agregó 10 mL de agua destilada, previamente hervida, se pusieron a sonicar por 30 min para eliminar el CO₂ adsorbido en los nanotubos de carbono, pasado ese tiempo se burbujeó nitrógeno en la suspensión por 10 min. Se agregaron 10 mL de una disolución de NaOH 0.010 mol L⁻¹ (previamente estandarizada) y se sonicaron

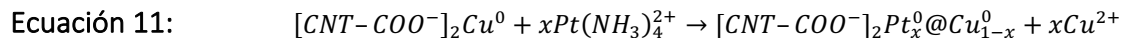
por 2 h. Posteriormente, se filtró la suspensión y el filtrado se tituló con una disolución de HCl 0.01 mol L⁻¹ previamente estandarizada.

2.3.2.4. Síntesis de nanopartículas metálicas y bimetálicas en nanotubos de carbono

100 mg de MWCNT oxidados se colocaron en agitación por ultrasonido junto con 20 mL de una disolución 0.01 mol L⁻¹ de CuSO₄. Después de 2 h se aplicaron ciclos de lavado/centrifugado con agua desionizada. Se agregó 50 mL del reductor 0.05 mol L⁻¹ NaBH₄ (Ecuación 10), citrato de sodio o ácido ascórbico, para formar las MNP y se agitó magnéticamente durante 12 h. se lavó el material con agua desionizada y se secó en la estufa a 180 °C por 48 h.



A 100 mg de MNP/MWCNT se añadieron 10 mL de una disolución de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ de concentración 0.005 mol L⁻¹ (Ecuación 11) para realizar el desplazamiento galvánico del primer metal. La mezcla se colocó en agitación con ultrasonido por 2 h. Pasado este tiempo se lavó el material con agua desionizada y se secó en la estufa a 180 °C por 48 h.



2.3.2.5. Formación de membranas poliméricas

Las PIMs se prepararon pesando cantidades adecuadas del soporte (CTA), del plastificante (NPOE) y añadiendo 1, 3 o 5 mg de los MNP-CNT a la mezcla. Los componentes se disolvieron en 10 mL de CH₂Cl₂ y se mezclaron por agitación magnética en un vaso de precipitados de vidrio hasta obtener una disolución homogénea. Una vez disueltos los componentes se colocaron en un ultrasonido por 30 min, la mezcla fue vertida en una caja Petri de vidrio (5 cm diámetro) y se dejó evaporar el disolvente durante la noche. Una vez formada la membrana fue desprendida con cuidado. El grosor promedio de las membranas medido con un micrómetro en 5 puntos diferentes fue de 38 x 10⁻⁶ m.

2.3.3. Celulosa nanofibrilada

2.3.3.1. Síntesis de NP metálicas.

Se sintetizaron nanopartículas metálicas empleando celulosa como reductor, se estudió el pH del medio de reacción, así como la concentración del precursor metálico y la temperatura de la reacción. Después de optimizar las condiciones de reacción, el procedimiento que se siguió fue mezclar 13.7 mL

de suspensión de CNF al 0.31% en masa con 1.5 mL de una disolución amortiguadora de carbonatos de pH 10 en concentración 0.05 mol L^{-1} en un matraz bola de 50 mL. La mezcla se puso en agitación por 15 min y se calentó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, una vez que se alcanzó la temperatura se agregaron gota a gota 1.5 mL de una disolución del precursor metálico de concentración 5 mmol L^{-1} ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, AuCl_3 , AgNO_3 o CuSO_4) y se dejó reaccionar durante 30 min a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Una vez obtenidas las NP monometálicas (AgNP o CuNP), se procedió con el desplazamiento galvánico agregando gota a gota entre 150 y 200 μL de la disolución del segundo metal ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ o AuCl_3) y se dejó reaccionar durante 30 min a temperatura ambiente bajo agitación constante.

2.3.3.2. Entrecruzamiento de las nanofibras de celulosa

Con objeto de mejorar las propiedades mecánicas de la celulosa, se realizó su entrecruzamiento con boratos. Se conoce que el borato puede formar complejos estables con polioles a través de enlaces del tipo éster de borato [108]. Se mezcló la suspensión de CNF al 0.31% en masa con una disolución de tetraborato de sodio de concentración 0.05 mol/L y pH 10 en proporciones adecuadas para que al final se tenga un 1% en masa de entrecruzante con respecto a la CNF en base seca. La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 30 min y se colocó en cajas Petri para formar posteriormente las membranas.

2.3.3.3. Formación de membranas

Después de purificar la suspensión mediante diálisis, se colocó en una cámara de vacío agitando magnéticamente por 15 min para remover las burbujas. Finalmente, la mezcla se vació en una caja Petri de 3.5 cm de diámetro y se dejó evaporar el agua en una cámara climática a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y 50% de RH durante 3 días. También se formaron membranas porosas controlando la cantidad de agua evaporada y posteriormente eliminando esa agua por liofilización para crear una estructura porosa [64, 109].

2.4. Caracterización de los catalizadores

Para determinar el contenido de fase metálica se utilizaron FAAS, ICP-OES y TGA. El tamaño y estructura de las MNP se determinaron por TEM y XRD. Las interacciones entre el soporte y las nanopartículas fueron determinadas por FTIR. Para estudiar las fases y composición de la superficie de las nanopartículas metálicas se empleó XPS. El tamaño de las fibras de CNF se determinó mediante AFM. El área específica se calculó mediante SAXS.

2.5. Reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol

Las pruebas de catálisis se realizaron poniendo en contacto el catalizador con una disolución de 4-nip $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ con borohidruro de sodio 0.01 mol L^{-1} en medio básico bajo agitación mecánica constante. El avance de la reacción se monitoreó por espectroscopía ultravioleta visible usando un equipo Thermo Scientific Evolution 201 de doble haz empleando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. El 4-nip presenta un equilibrio ácido base, teniendo un valor de pKa de 7.15 [110]. La especie 4-nitrofenolato tiene una fuerte coloración amarilla, presentando una banda de absorción en el espectro visible a 400 nm; su forma ácida tiene una coloración ligeramente amarilla, absorbe a 317 nm pero con un coeficiente de absortividad molar mucho menor que su base conjugada; el 4-amp es incoloro y presenta una banda de absorción en UV-visible a 305 nm [88].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Membranas poliméricas de inclusión como soporte de PtNP

3.1.1. Síntesis y caracterización de PtNP en PIM

Durante los estudios de maestría se optimizaron las condiciones de extracción de Pt^{IV} en sistemas de PIM. Se observó que, para la composición optimizada de la membrana, el Pt^{IV} se extrae cuantitativamente a bajas concentraciones de Pt^{IV} (15 ppm), pero a medida que la concentración de Pt^{IV} aumenta en la fase de alimentación, la fracción extraída va disminuyendo, de tal modo que la membrana se satura cuando la relación molar de Pt/ADG en la membrana es igual a 2.3, la cual está relacionada con el modelo de extracción (Ecuación 12). En la Figura 3 se ejemplifica el perfil de extracción de Pt(IV) en los sistemas de PIM [105].

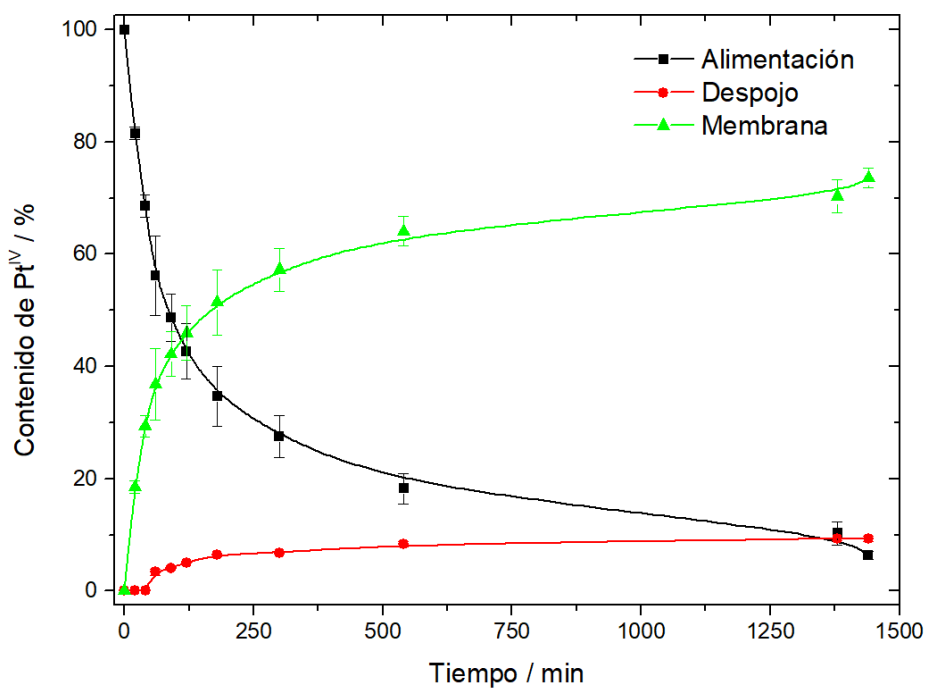
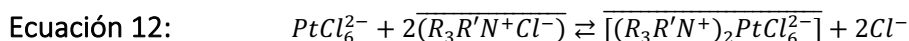


Figura 3. Transporte de Pt a través de la membrana. Alimentación: Pt^{IV} 25 mg L⁻¹
HCl 1 mol L⁻¹. Recuperación: MES 0.01 mol L⁻¹.

Se obtuvieron NP con tamaño promedio de 2.3 ± 0.3 nm (determinado por TEM). Asimismo, se observó la presencia de Pt y PtO₂ en las membranas, esto puede explicarse observando el diagrama de

Pourbaix del Pt en medio cloruro (Figura 4a), a valores de pH superiores a 5.5 existe la formación del óxido de platino(IV) e hidróxidos de platino(II). Por tanto, en este trabajo se propuso realizar la reducción del Pt^{IV} en medio amoniacal para prevenir la formación del óxido (Figura 4b).

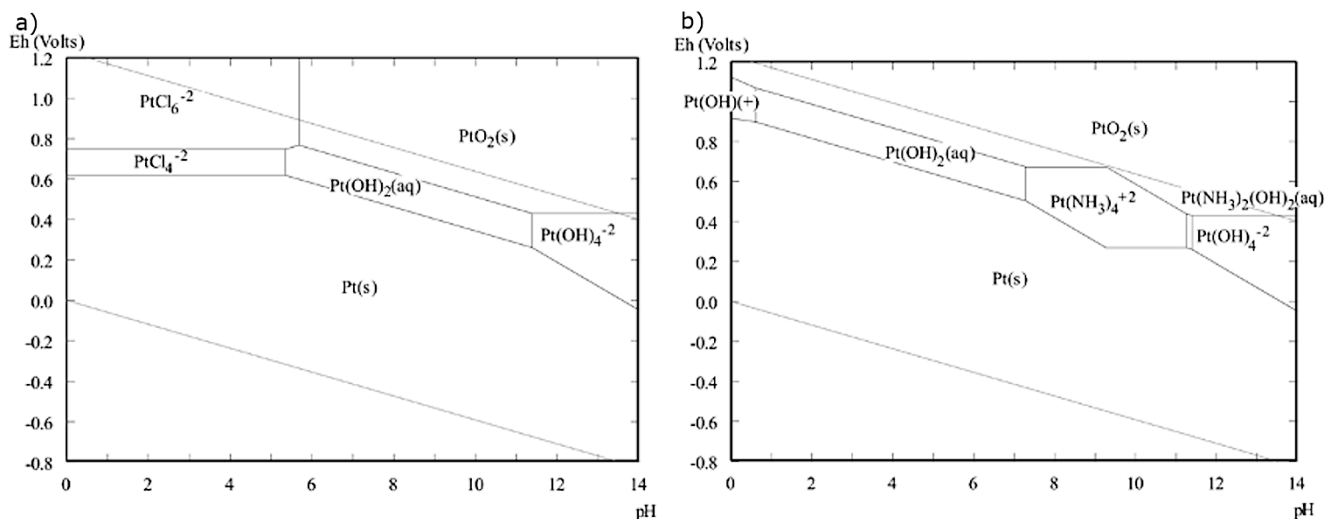


Figura 4. Diagramas de Pourbaix para el sistema Pt–Cl (a) $[Pt]_{tot} 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ y $[Cl]_{tot} 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ y (b) $[Pt]_{tot} 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ y $[Cl]_{tot} 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ en medio amoniacal $[NH_3]_{tot} 1 \text{ mol L}^{-1}$ [111].

Al realizar la reducción del Pt^{IV} con NaBH₄ en medio amoniacal (pH 10.5), el tamaño promedio de partícula obtenido por TEM fue de $2.7 \pm 0.6 \text{ nm}$, el tamaño promedio de cristal medido por DRX fue de $2.5 \pm 0.5 \text{ nm}$. Adicionalmente, no se observó la fase de PtO₂ ni en DRX ni en difracción electrónica (Figura 5).

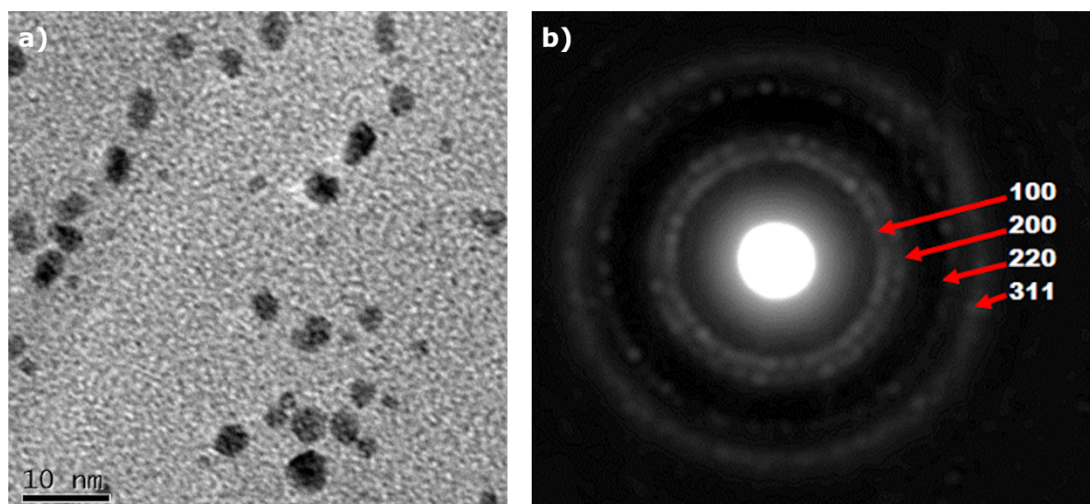


Figura 5. a) Micrografía de TEM para PtNPs sintetizadas en PIMs empleando NaBH₄ en medio amoniacal, pH 10.5. y b) patrón de difracción electrónica de las mismas.

Asimismo, se caracterizaron las nanopartículas mediante TEM, FTIR, DRX y XPS, encontrándose un tamaño promedio de 2.3 nm, medido por TEM. Se observó por FTIR que las PtNPs están interaccionando con el plastificante (NPOE), notándose un desplazamiento de las bandas del grupo nitro, indicando una posible interacción con el sistema de electrones π del NPOE.

Al comparar los espectros de infrarrojo de la membrana con platino, antes y después de ser reducidos (4 h de exposición al reductor), se aprecian dos cambios interesantes: las señales de $\nu 1610\text{ cm}^{-1}$ y $\nu 1525\text{ cm}^{-1}$, correspondientes al grupo nitro del NPOE, se desplazan a valores de $\nu 1619\text{ cm}^{-1}$ y $\nu 1510\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Además, el grupo de señales entre $\nu 650$ y $\nu 900\text{ cm}^{-1}$ se modifica (Figura 6). En esta zona se encuentran las señales del anillo aromático que son diferentes dependiendo del tipo de sustitución; sin embargo, en anillos aromáticos nitrados no es posible distinguir el tipo de sustitución ya que los electrones π se encuentran conjugados con el grupo nitro y fuertemente polarizado hacia éste. De tal modo que en esta zona se observan las señales del sistema de electrones π en conjunto, una modificación en estas señales implica una modificación del sistema π [112-113].

Debido a lo anterior, se concluye que las nanopartículas de platino interaccionan con el NPOE, probablemente como un complejo de transferencia por la nube de electrones π en el anillo aromático pues las interacciones entre un grupo nitro no están favorecidas con metales ricos en electrones como el platino cero [85, 114].

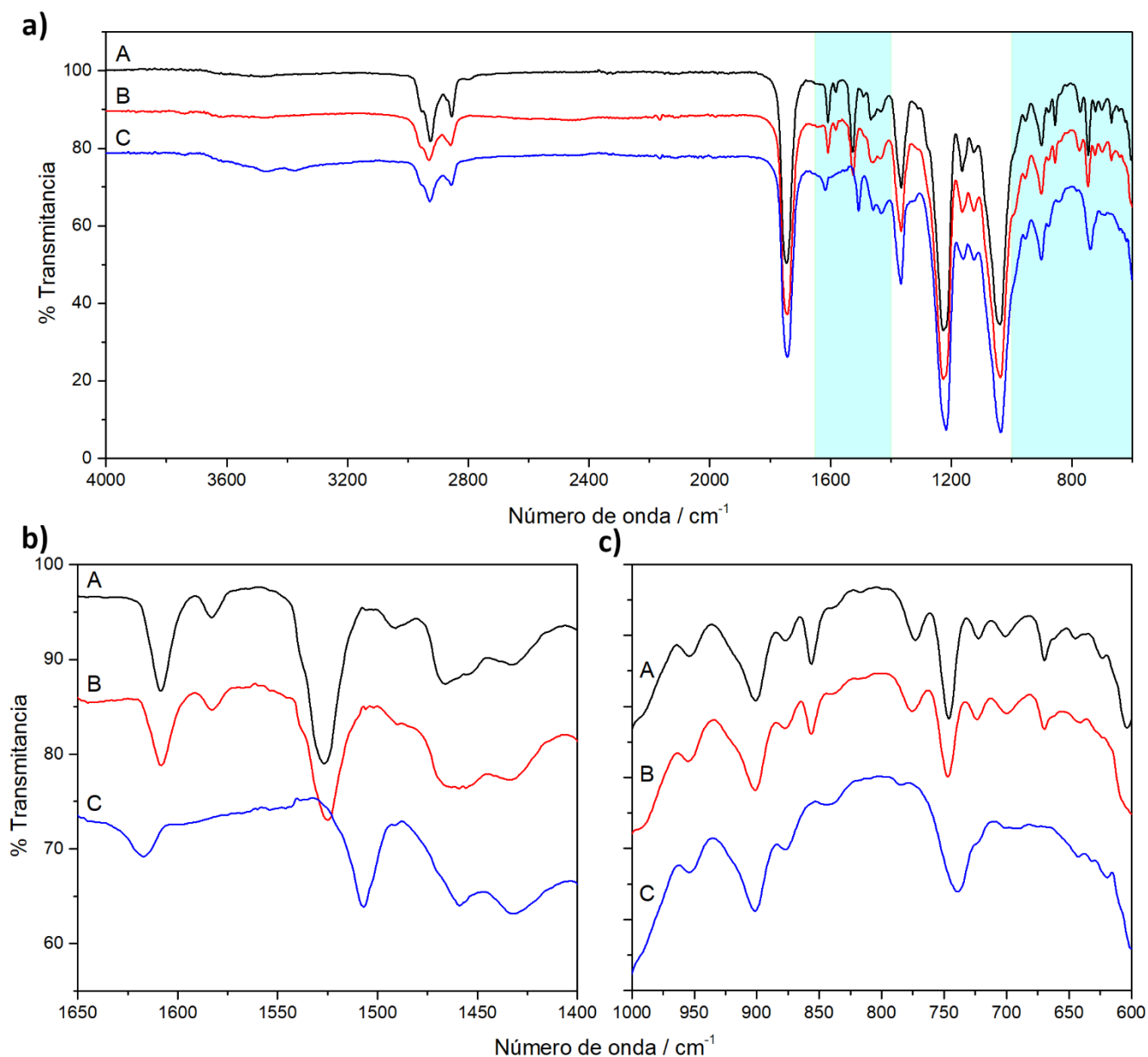


Figura 6. Espectros de FTIR para las membranas PIM blanco (curva A), PIM con PtIV (curva B) y PIM con PtNP (curva C) (a) espectro completo de 4000 a 650 cm^{-1} , b) y c) ampliaciones de las zonas marcadas en cian (espectro a) en donde se observa la interacción de las PtNP con el NPOE.

El espectro obtenido mediante XPS para la muestra PtNP-PIM, en la región del Pt, se muestran señales para los niveles atómicos $4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$ (Figura 7). La deconvolución de la señal se hizo teniendo en cuenta una separación de 3.3 eV, que es característica de Pt, y una relación de áreas de 3:4 entre los niveles $4f_{5/2}$ y $4f_{7/2}$, condiciones características para el Pt [115]. Se observa la contribución de dos especies a la señal, a 71.1 y 71.7 eV para el nivel $4f_{7/2}$, la primera corresponde a platino metálico (Pt^0) y la segunda corresponde a platino metálico interactuando con un elemento más electronegativo ($\text{Pt}^{\delta+}$)

[116-118], de acuerdo a la literatura, la interacción de Pt con C, N, O y sistemas π - π conjugados se observa entre 71.3 y 71.9 eV, de los análisis previos por FTIR se conoce la interacción de las PtNP y el sistema de electrones π del plastificante (NPOE), por lo que se concluye que las bandas en 71.7 y 75.1 eV son debidas a las PtNPs que están rodeadas por el plastificante. La relación de áreas para ambos sistemas indica una proporción de Pt^0 - $\text{Pt}^{\delta+}$ del 57-43% \pm 2%, respectivamente. La fuerte interacción de las PtNP con el NPOE explica la alta estabilidad de las MNP a pesar del pequeño tamaño de éstas.

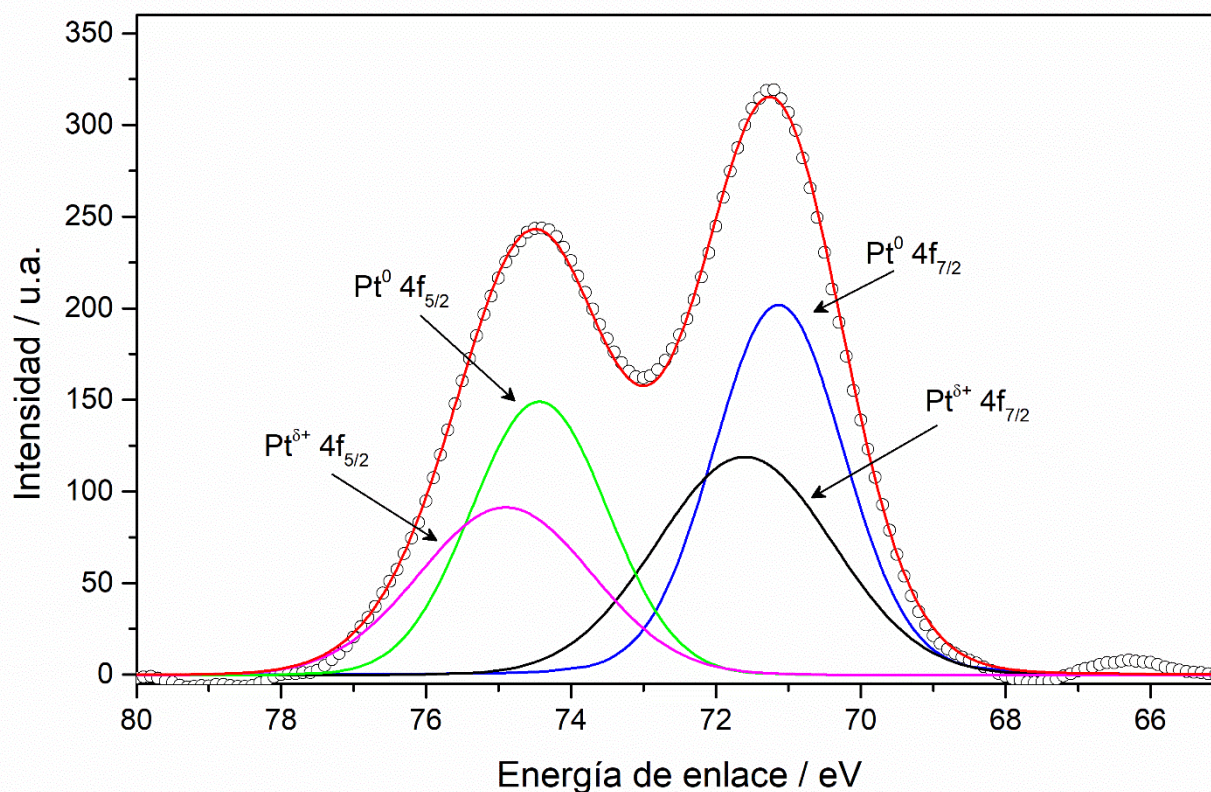


Figura 7. Espectro fotoelectrónico en la región del Pt para la muestra PtNPs-PIM donde se observan señales para Pt metálico solo e interaccionando con el sistema de electrones π del NPOE. Los círculos blancos representan los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste al modelo teórico.

3.1.2. Pruebas de la actividad catalítica: reducción de 4-nip con PtNP/PIM

La actividad catalítica de las PtNP/PIM se probó con la reacción modelo de reducción de 4-nip a 4-amp en medio acuoso empleando NaBH_4 como agente reductor. La reacción se ajustó a una cinética de pseudo primer orden obteniéndose una constante catalítica aparente de 0.0146 s^{-1} con un 99% de

conversión a las 3 h de reacción. Se observó la disminución de la constante catalítica a partir del tercer ciclo.

3.2. MWCNT como soporte de MNP

3.2.1. Preparación y caracterización del soporte de MWCNT

Empleando FTIR se determinaron los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono prístinos (MWCNT_p) y funcionalizados (MWCNT_{ox1} y MWCNT_{ox2}), (Figura 8). La señal ubicada aproximadamente a 3440 cm⁻¹ se atribuye a la elongación del enlace O–H presente en el agua y ácidos carboxílicos; la señal observada en 1532 cm⁻¹ corresponde a la torsión del mismo enlace. La señal en 1641 cm⁻¹ es debida a la elongación del doble enlace C=C. Las bandas que aparecen aproximadamente entre 2832–2905, 1721 y 1164 cm⁻¹ corresponden a la elongación de los grupos C–H alifáticos, C=O (grupo carboxilo) y C–O, respectivamente [119-123]. La señal intensa que se encuentra aproximadamente a 2340 cm⁻¹ está comúnmente asociada al CO₂ adsorbido en los nanotubos de carbono. Este grupo de señales confirman la presencia de grupos oxigenados en los MWCNT. Se observa que la señal correspondiente al grupo carbonilo es de baja intensidad para el material prístino (MWCNT_p) y que su intensidad aumenta considerablemente para el tratamiento oxidativo más agresivo (MWCNT_{ox2}). Esto, combinado con la señal a ~3400 cm⁻¹, la cual es angosta en los materiales funcionalizados, permite intuir la presencia de ácidos carboxílicos, los cuales pueden ser usados para inmovilizar cationes metálicos mediante un proceso de intercambio iónico y su reducción subsecuente para la formación de nanopartículas metálicas en los MWCNT. Adicionalmente, se observan señales correspondientes a la elongación simétrica y asimétrica del grupo nitro (–NO₂) en 1384 y 1531 cm⁻¹, respectivamente. Sin embargo, estas dos señales sólo aparecen juntas para los materiales funcionalizados (MWCNT_{ox1} y MWCNT_{ox2}), por lo tanto, se corrobora que los MWCNT_p no contienen grupos nitro y estos son provenientes del proceso de oxidación.

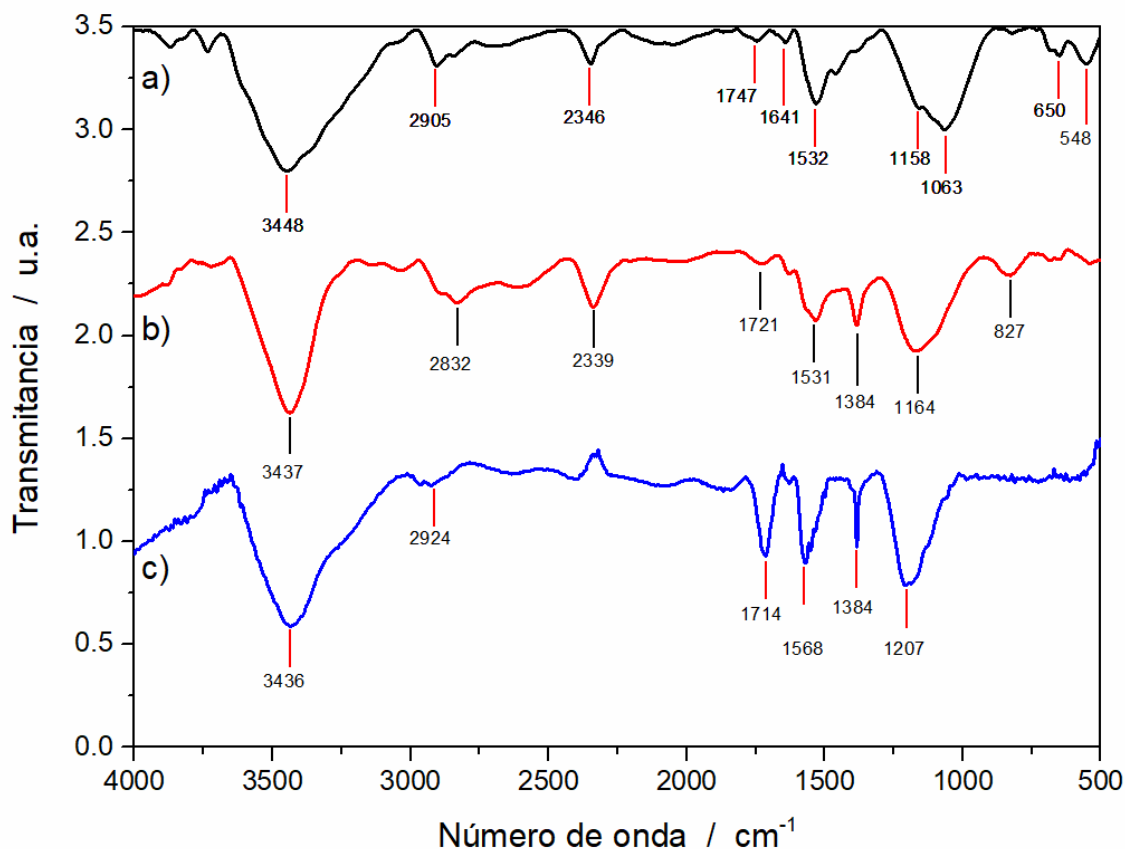


Figura 8. Espectros de FTIR para a) MWCNT_p, b) MWCNT_{ox1} y c) MWCNT_{ox2}

Se realizaron análisis elementales para las mismas muestras con objeto de determinar el contenido de nitrógeno en éstas, que puede estar en forma de grupos amino, amido y nitro, siendo el último el único identificado mediante espectroscopía IR. Para los tres tipos de muestras, MWCNT_p, MWCNT_{ox1} and MWCNT_{ox2}, la relación molar N:C encontrada fue de 0.0039 ± 0.0004 , 0.0049 ± 0.0008 y 0.0090 ± 0.0019 , respectivamente (Figura 9). A medida que la relación nitrógeno:carbono aumenta, la cantidad de nitrógeno presente en la muestra sigue la tendencia MWCNT_{ox2} > MWCNT_{ox1} > MWCNT_p. La misma tendencia se puede observar para la intensidad relativa de las bandas correspondientes al grupo nitro en los espectros de IR (Figura 8).

Los resultados respecto a la capacidad de intercambio iónico (IEC) indican que, así como aumenta la fuerza oxidante del procedimiento de funcionalización de los MWCNT, se obtienen valores más elevados de IEC (Figura 9). Estos resultados correlacionan bien con lo encontrado en los espectros de FTIR, donde la intensidad relativa de la banda asociada al elongamiento del enlace C=O para grupos carbonilo va aumentando conforme aumenta la fuerza oxidante del proceso de funcionalización. Se

puede observar congruencia entre los resultados de estas tres técnicas de caracterización de los MWCNT.

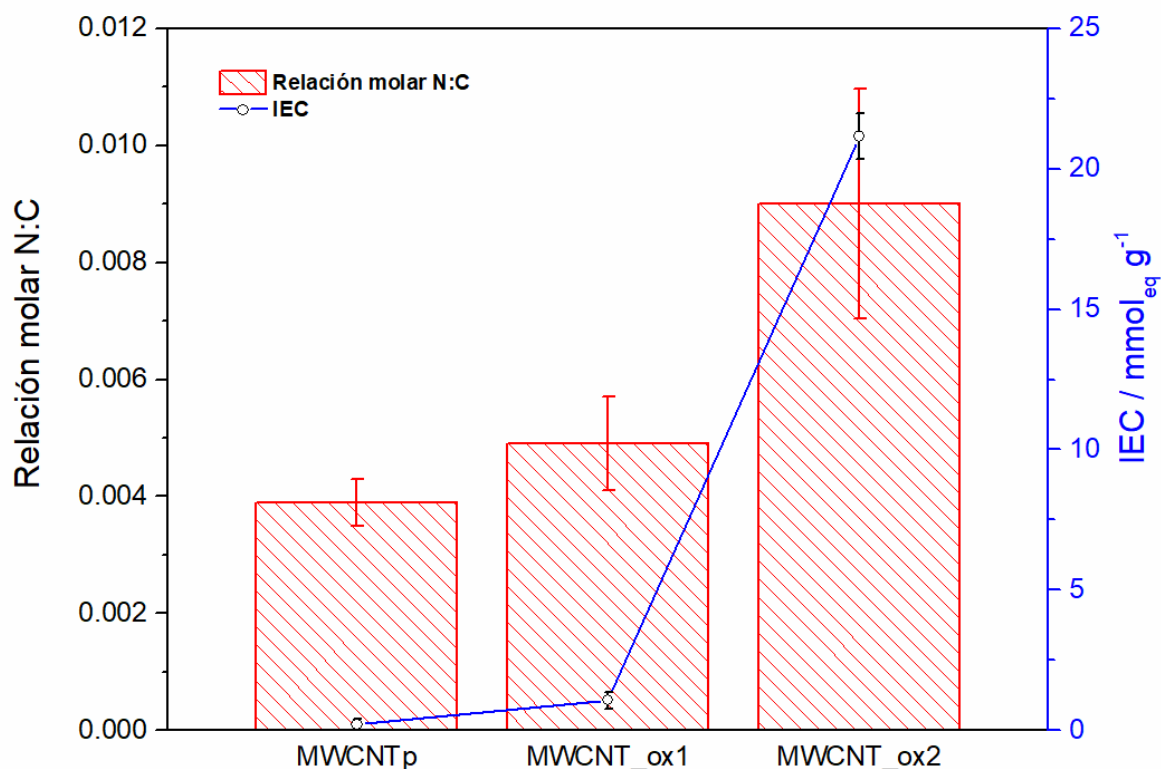


Figura 9. Contenido de nitrógeno y capacidad de intercambio iónico para los MWNT prístinos y funcionalizados

En las micrografías de TEM se observan los cambios morfológicos inducidos por los procesos de funcionalización ensayados en las muestras. Es bien sabido que la oxidación de MWCNT no sólo permite su funcionalización, sino que también ayuda en la purificación y limpieza de la superficie. En las imágenes de TEM para los MWCNT_p, Figura 10a y Figura 10b, se puede observar depósitos de carbono amorfo sobre las paredes de los MWCNT (regiones indicadas con flechas negras), probablemente debidas al proceso de síntesis (depósito químico en fase de vapor, CVD). Dichas capas de carbono amorfo no se observan en las muestras con el tratamiento oxidativo: MWCNT_{ox1}, Figura 10c y MWCNT_{ox2}, Figura 10d. No obstante, el tratamiento oxidativo en ambas funcionalizaciones degrada las paredes externas de los MWCNT, como lo muestran las flechas rojas en la Figura 10, y tienden a abrir las terminaciones de hemiesferas de fullereno en los MWCNT [124]. Por lo tanto, en este tipo de funcionalizaciones se adquiere un compromiso, si se desea aumentar la funcionalización también se degradarán en mayor medida las paredes de los MWCNT reduciendo la estabilidad e integridad de éstos.

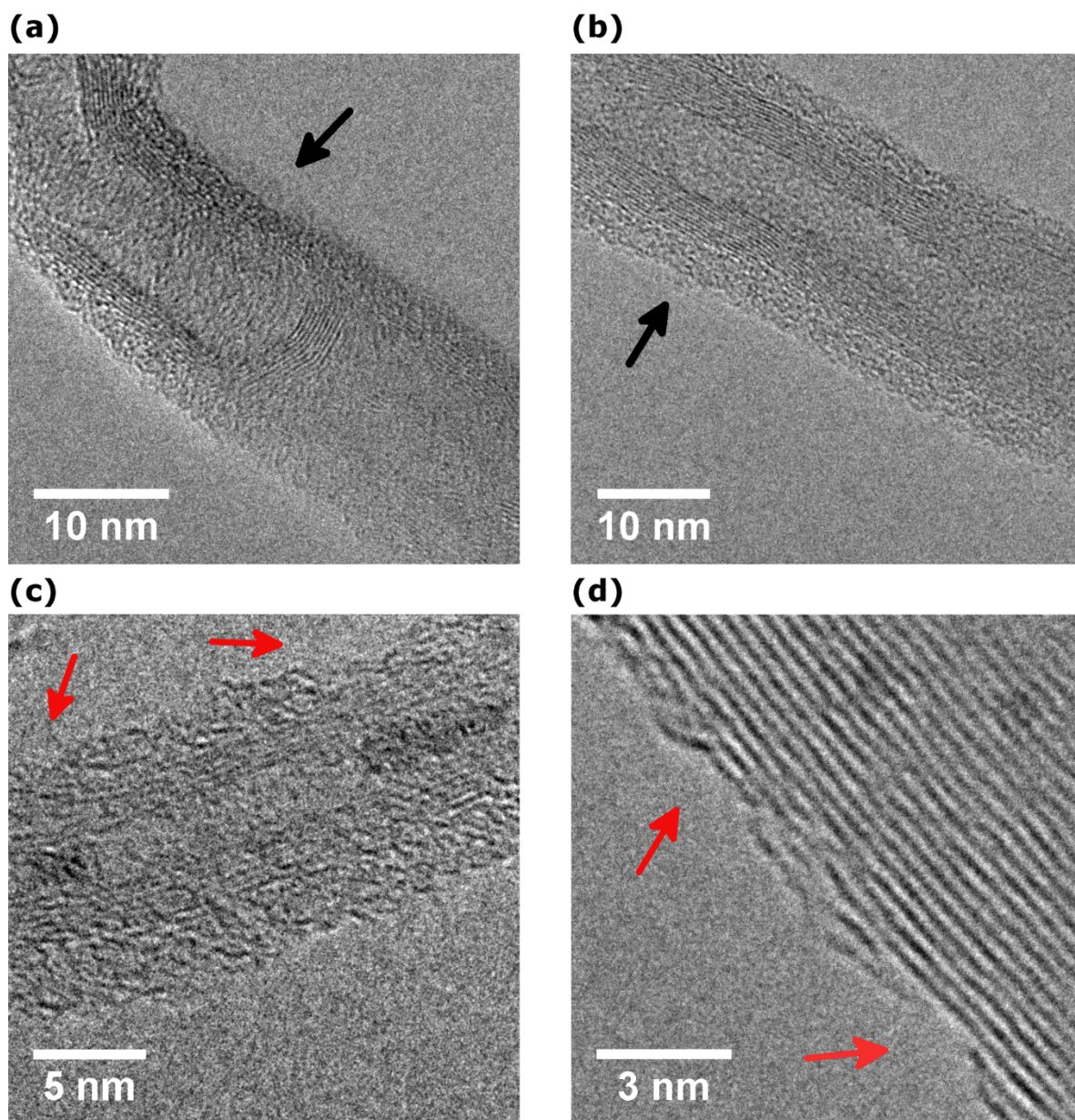


Figura 10. Micrografías de TEM para MWCNT_p (a y b); MWCNT_{ox1} (c) y MWCNT_{ox2} (d)

3.2.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas mono y bimetálicas en MWCNT

Se realizó la síntesis de AgNP soportadas en los MWCNT. En una primera etapa sólo se realizó un ciclo de lavado/centrifugado después de añadir la disolución de AgNO₃. Se probaron tres agentes reductores para la obtención de las NP, todos ellos en la misma concentración. En la Figura 11 se observan los patrones de difracción de rayos-X para los MWCNT con y sin AgNP empleando diferentes reductores. Las zonas sombreadas representan las primeras cuatro reflexiones para la plata cristalizada en un sistema cúbico centrado en las caras (PDF 00-001-1164). Se puede observar que, en igualdad de condiciones, la señal más intensa se obtuvo cuando se usó borohidruro de sodio como agente reductor.

Asimismo, haciendo un ajuste con la ecuación de Scherrer [Ecuación 1], el tamaño medio de cristal se encuentra entre 20 y 30 nm, siendo el más pequeño el obtenido con NaBH₄ y el más grande al usar ácido ascórbico.

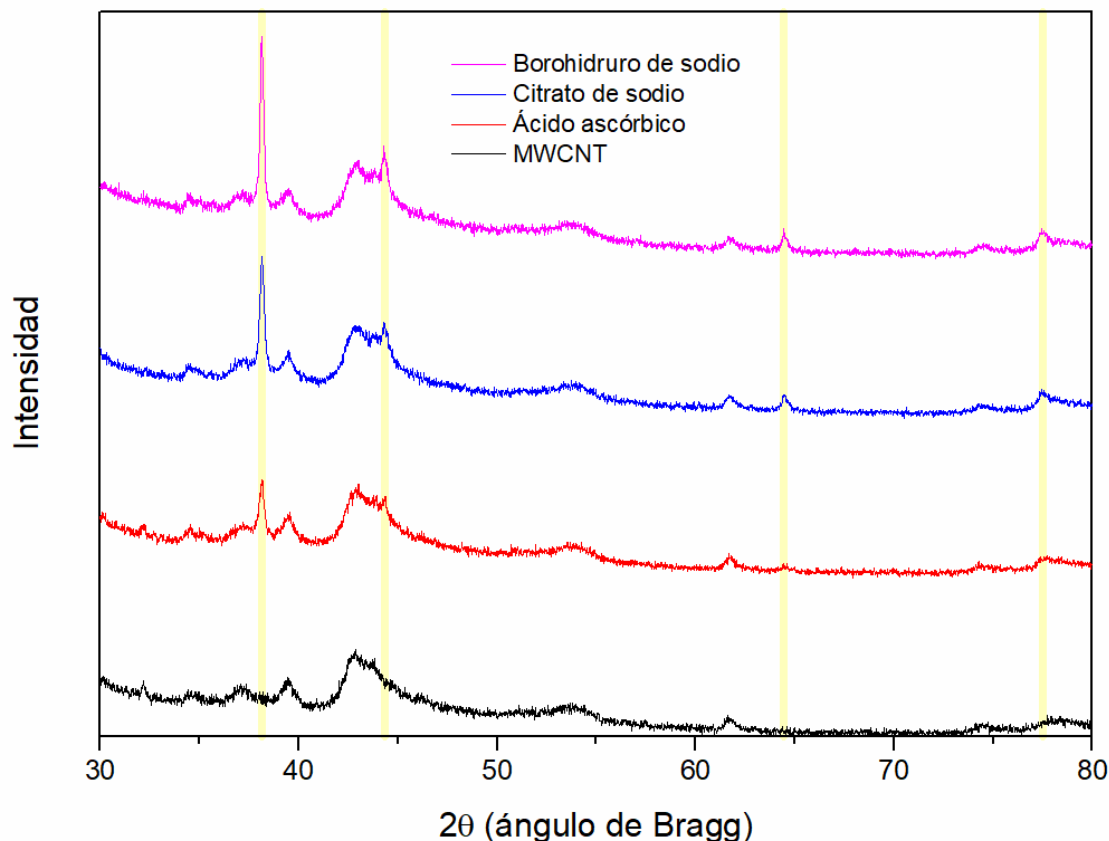
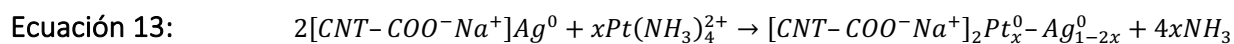


Figura 11. Patrón de difracción de rayos X para MWCNT con y sin Ag NP empleando distintos agentes reductores

Para el Cu, en todos los casos se observó la presencia de óxido de cobre, sólo empleando NaBH₄ se observó también la presencia de Cu metálico. La presencia de CuO se debe a la tendencia del Cu a oxidarse en el ambiente por la presencia de O₂. Por todo lo anterior, se decidió continuar trabajando únicamente con NaBH₄ como agente reductor. Se optimizó la metodología de síntesis en función del tamaño de NP obtenido hasta llegar a la que se reporta en la sección experimental (sección 2.3.2.4).

Para la formación de las nanopartículas bimetálicas se realizó el desplazamiento galvánico de las NP de Ag o Cu ya formadas en los MWCNT. De acuerdo con Pliet [125] y Aherne *et al.* [40], a medida que el tamaño de partícula disminuye, el potencial de reducción también disminuye exponencialmente, de forma tal que, en la escala nanométrica, es posible llevar a cabo reacciones redox con mayor cuantitatividad (termodinámicamente más favorecidas) que en escala macro. De modo tal que es factible depositar una capa de un metal noble como Au o Pt sobre las MNP ya formadas, a expensas de los

átomos de Ag o Cu de la superficie, e inclusive, desplazar completamente a la NP original. Como ejemplo, el desplazamiento de Ag por Pt^{II} se representa en la Ecuación 13.



Siguiendo la metodología descrita en la sección 2.3.2.4 se obtuvieron las nanopartículas bimetálicas Ag-Pt y Cu-Pt. En la Figura 12 se muestran imágenes de HRTEM para muestras seleccionadas. Se pueden observar MWCNT con y sin MNP en su superficie. A diferencia de otros trabajos reportados en la literatura [126], la carga de MNP en la superficie de los MWCNT es menor, para ambos procedimientos de funcionalización. Esto se debe al proceso de síntesis intermatricial, donde únicamente los cationes metálicos que se encuentran interaccionando fuertemente con el soporte son reducidos para formar MNP. Sin embargo, el tamaño de las NP mono y bimetálicas se mantiene más controlado.

La distribución de los tamaños para las NP mono y bimetálicas de los diferentes sistemas ensayados se muestran en los histogramas de la Figura 13. Se observa que el tamaño de las Ag-Pt NP es ligeramente mayor que el de las Ag NP. La misma tendencia se observa entre las Cu-Pt NP y Cu NP con una diferencia mayor. Estos resultados pueden ser explicados teniendo en cuenta los radios atómicos de Pt, Ag y Cu (139, 160 y 135 pm, respectivamente) así como la relación estequiométrica en la reacción de desplazamiento galvánico de Ag y Cu por Pt (2:1 y 3:2, respectivamente). No obstante, se ha reportado que las reacciones de desplazamiento galvánico tienden a producir estructuras huecas, porosas o multicristalinas cuando las especies involucradas en la reacción óxido reducción son de diferentes valencias [36, 127-130]. Infortunadamente, no es posible observar poros en la estructura con las caracterizaciones realizadas pero sí las partículas macladas y multicristalinas. En la Tabla 1 se resumen los tamaños medios de partícula obtenidos por TEM para los catalizadores MNP/MWCNT empleando ambos métodos de funcionalización (oxidación 1 y 2). Se puede observar que los tamaños son muy similares entre ambos procesos de funcionalización de los MWCNT, lo que permite concluir que el proceso de síntesis intermatricial es el que permite tener un control sobre el tamaño de las NP.

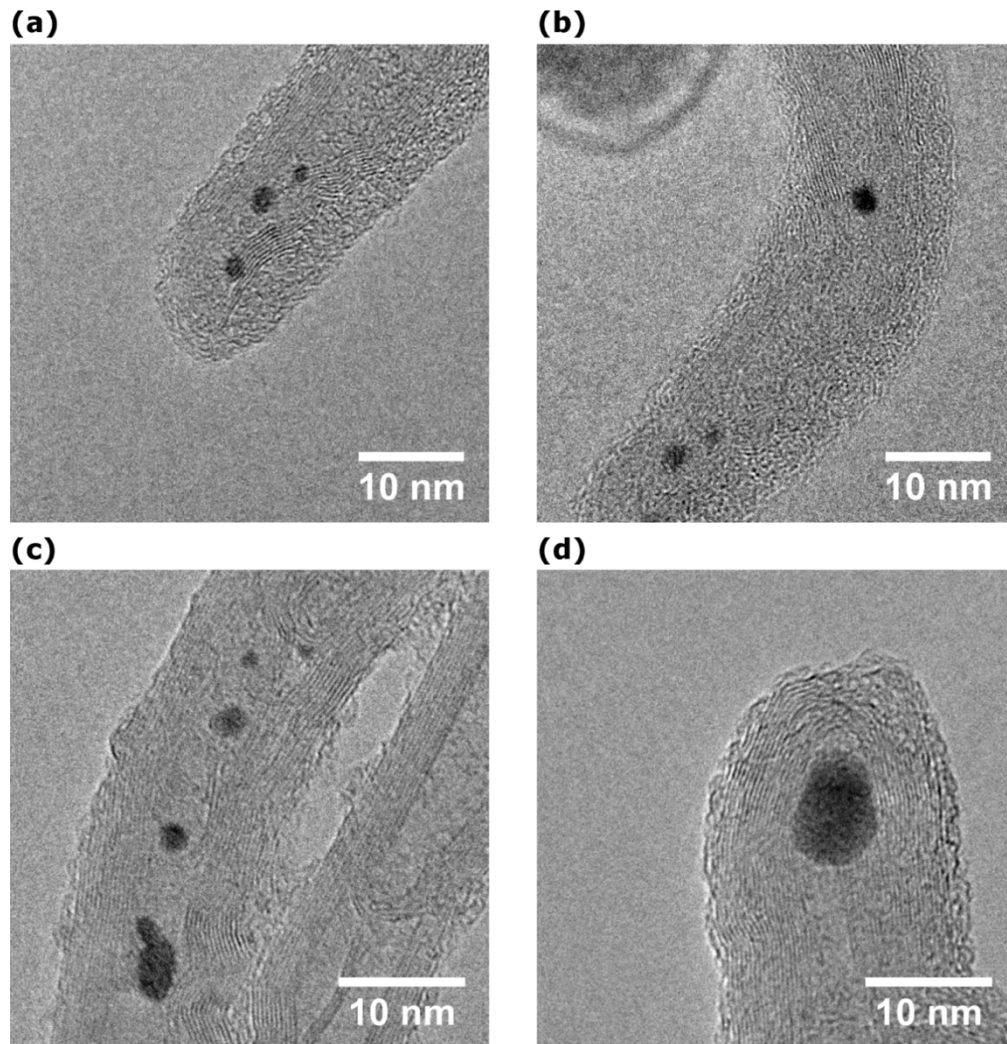


Figura 12. Imágenes de HRTEM para las muestras Ag NP/MWCNT_{ox2} (a) y (b); Ag-Pt NP/MWCNT_{ox2} (c) y (d)

Tabla 1. Tamaño medio de partícula obtenido por TEM para los catalizadores MNP/MWCNT

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)
Ag NP/MWCNT _{ox1}	2.2 ± 1.3
Ag-Pt NP/MWCNT _{ox1}	2.9 ± 1.5
Cu NP/MWCNT _{ox1}	2.9 ± 1.1
Cu-Pt NP/MWCNT _{ox1}	5.2 ± 2.9
Ag NP/MWCNT _{ox2}	2.3 ± 1.1
Ag-Pt NP/MWCNT _{ox2}	2.7 ± 1.2
Cu NP/MWCNT _{ox2}	2.1 ± 1.2
Cu-Pt NP/MWCNT _{ox2}	3.3 ± 2.2

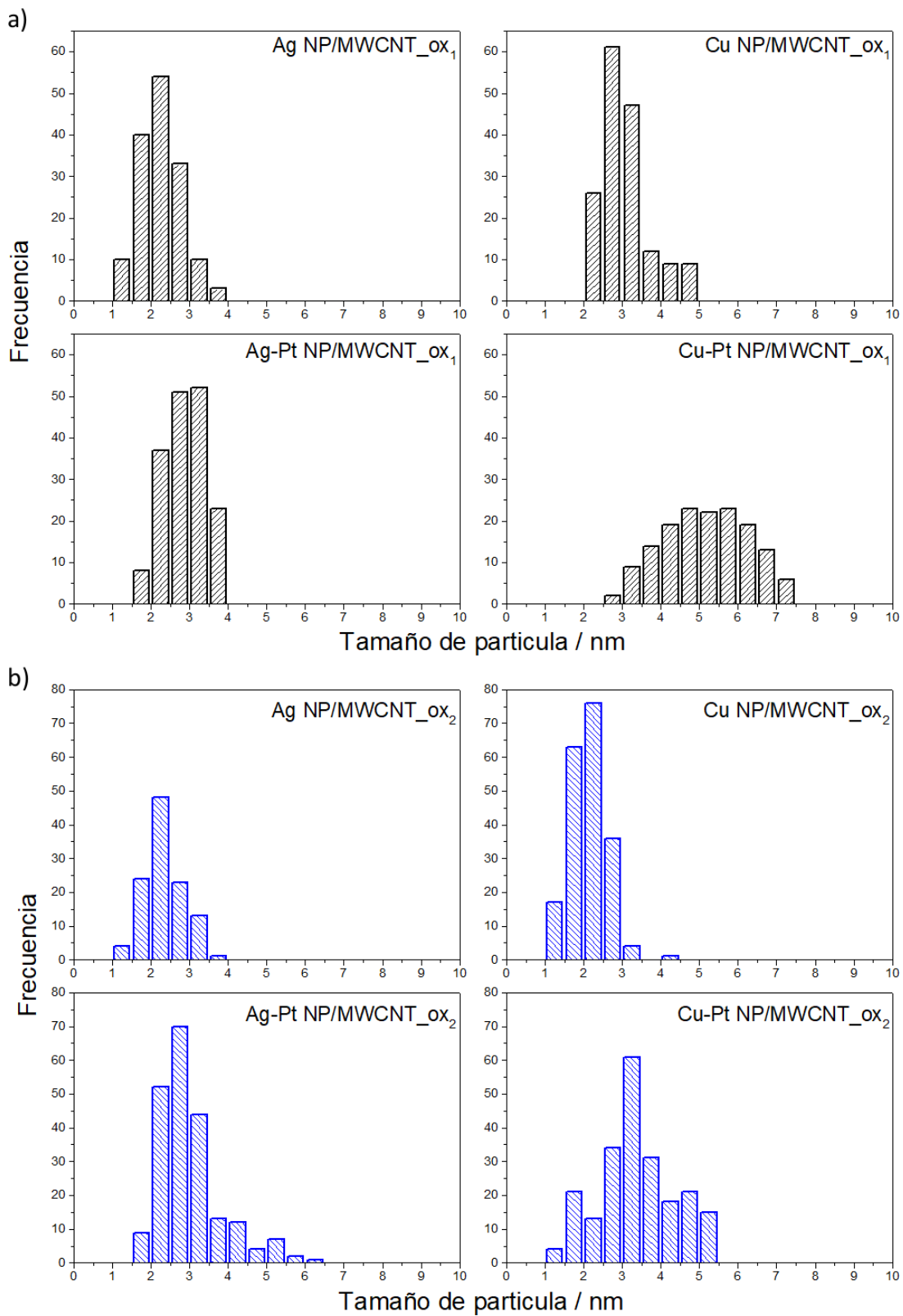


Figura 13. Distribución de tamaño de partícula para NP mono y bimetalicas soportadas en MWCNT con a) oxidación 1 y b) oxidación 2

El contenido de fase metálica se determinó por dos técnicas analíticas distintas, TGA y FAAS. Se obtuvieron resultados similares con ambas técnicas (Anexo 2), lo cual demuestra la exactitud de los resultados obtenidos. Como puede observarse en la Tabla 2, el contenido de fase metálica en los catalizadores que fueron funcionalizados con el procedimiento de oxidación 2 es siempre mayor que sus correspondientes obtenidos mediante la oxidación 1.

Tabla 2. Contenido de fase metálica para los catalizadores de NP mono y bimetálicas soportados en MWCNT obtenidos mediante TGA y FAAS. Los resultados están expresados en mg de metal/g de catalizador.

Catalizador	TGA			FAAS		
	C _{Ag} (mg g ⁻¹)	C _{Cu} (mg g ⁻¹)	C _{Pt} (mg g ⁻¹)	C _{Ag} (mg g ⁻¹)	C _{Cu} (mg g ⁻¹)	C _{Pt} (mg g ⁻¹)
Ag NP/MWCNT_ox ₁	12.1	N.D.	N.D.	10.6	N.D.	N.D.
Ag-Pt NP/MWCNT_ox ₁	5.2	N.D.	6.4	6.7	N.D.	7.9
Cu NP/MWCNT_ox ₁	N.D.	10.2	N.D.	N.D.	9.4	N.D.
Cu-Pt NP/MWCNT_ox ₁	N.D.	7.3	5.0	N.D.	6.8	4.1
Ag NP/MWCNT_ox ₂	40.8	N.D.	N.D.	37.9	N.D.	N.D.
Ag-Pt NP/MWCNT_ox ₂	27.3	N.D.	21.1	26.6	N.D.	22.2
Cu NP/MWCNT_ox ₂	N.D.	10.3	N.D.	N.D.	9.3	N.D.
Cu-Pt NP/MWCNT_ox ₂	N.D.	13.7	7.5	N.D.	16.5	9.9

En la caracterización por XPS del catalizador Ag-Pt NP/MWCNT_ox₂ se observan señales únicamente correspondientes a Pt⁰; el máximo para la banda del nivel 4f_{7/2} se localiza a 71.4 eV (Figura 14). El desplazamiento a energías de enlace mayores sugiere un decremento en la densidad electrónica de los átomos de Pt debido a la interacción con una especie más electronegativa. Wisniewska y Ziolk [131] describieron la interacción entre Pt y Pt en aleaciones de éstos y reportaron el desplazamiento de la banda del nivel 4f_{7/2} en 71.6 eV, el cual es muy cercano al valor experimental obtenido para el catalizador Ag-Pt NP/MWCNT_ox₂. Por tanto, se concluye que la señal observada es debida a la aleación de Pt⁰-Ag⁰, indicando el desplazamiento galvánico de los átomos de Ag por los de Pt y la formación de NP bimetálicas soportadas en los MWCNT.

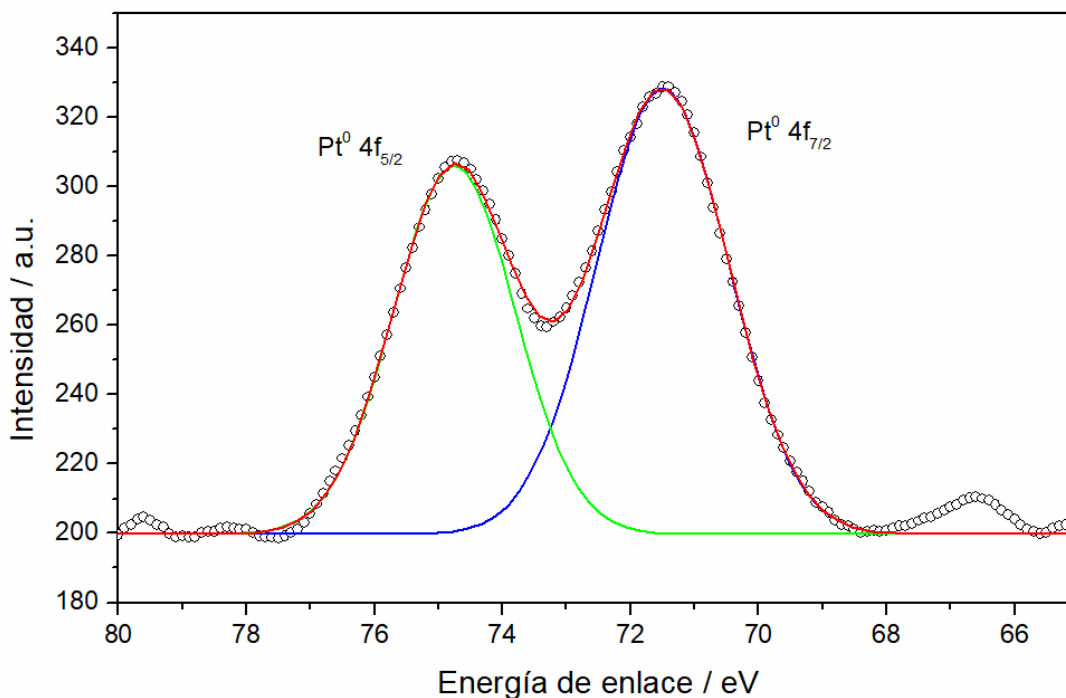


Figura 14. Espectro fotoelectrónico en la región del Pt para el catalizador Ag-Pt NP/MWCNT_{ox2} mostrando señales de la interacción de Pt-Ag en energías de enlace 71.4 y 74.7 eV para los niveles atómicos 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, respectivamente. Los círculos representan los datos experimentales y las líneas continuas representan el ajuste al modelo teórico

3.2.3. MNP/MWCNT/PM

Una vez formadas las NP mono y bimetalicas soportadas en MWCNT, se incluyeron en membranas poliméricas como se describe en la metodología (sección 2.3.2.5). De las tres cargas de catalizador ensayadas dentro de la membrana, la que dio mejores resultados fue la de 5 mg de catalizador, la integración fue visiblemente mejor con esta carga de catalizador que con las otras dos ensayadas.

Los cambios morfológicos en las membranas debidos a la inclusión de los catalizadores se determinaron por SEM analizando tanto la cara plana como la sección transversal de las membranas. En las membranas blanco (sin nanotubos de carbono) se observa una superficie lisa y libre de defectos en la sección transversal y la cara plana en contacto con la caja Petri. Sin embargo, se observan cavidades en forma de cráteres en la cara en contacto con el aire. Estas cavidades son debidas al método de preparación de las membranas, puesto que se pueden formar burbujas durante la evaporación del

solvente. Después de la incorporación de los MWCNT en las membranas, la sección transversal y la cara en contacto con el aire presentan una estructura altamente porosa, con un diámetro medio de poro de 208 ± 73 nm en la sección transversal determinado por SEM. La misma morfología se observó para todas las membranas que contenían MWCNT, con y sin MNP. En la Figura 15 se observa una comparación de la morfología observada por SEM de tres tipos de membranas poliméricas: blanco, con MWCNT y con Ag@Pt/MWCNT/PM. El aumento en la porosidad del material de soporte es una característica altamente deseable en catálisis heterogénea, puesto que facilita el acceso de los reactivos a las MNP [49]. Más aún, estas observaciones se encuentran en concordancia con los resultados reportados por Bastos–Arrieta [132], donde menciona el aumento de rugosidad y porosidad en resinas de intercambio catiónico, promovidos por la formación de AgNP.

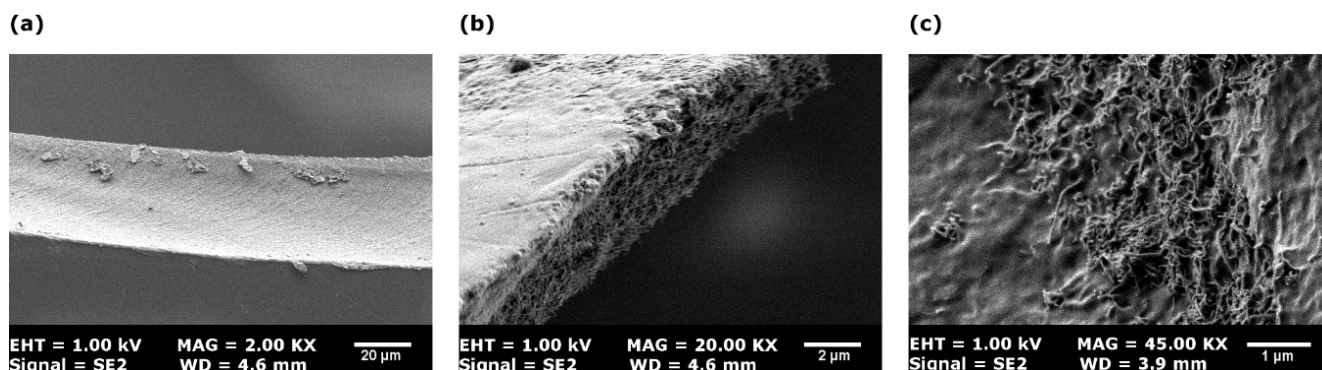


Figura 15. Micrografía de SEM de (a) sección transversal de la membrana blanco, (b) sección tansversal de una memembrana cargada con MWCNT y (c) cara plana en contacto con el aire para la muestra Ag–Pt NP/MWCNT/PM

3.2.4. Pruebas de la actividad catalítica: reducción de 4-nip con MNP/MWCNT

Las pruebas de la actividad catalítica se realizaron mediante la reacción de reducción de 4-nip a 4-amp empleando borohidruro de sodio como agente reductor en medio básico. Se observó que ni el blanco ni la membrana que solo contiene MWCNT catalizan la reducción de 4-nip, por tanto, se puede concluir que la catálisis se lleva a cabo por las nanopartículas metálicas. Se probaron los catalizadores soportados en los MWCNT sin incluir en la membrana. Los mejores sistemas se probaron incluidos en la membrana. Las constantes catalíticas se presentan en la Tabla 3. El mejor sistema es Ag@PtNP/MWCNT, asimismo se observa una disminución de aproximadamente 3 veces de la actividad catalítica al incluirlos en las membranas, debido a que el polímero se encuentra rodeando las nanopartículas y ya no son tan accesibles para los reactivos. Sin embargo, se facilita su recuperación y reúso. Las membranas se probaron por 3 ciclos observándose una disminución del 95 al 80% en la conversión para el sistema Ag@Pt después de 2 h de reacción. Mientras que para el sistema Cu@Pt la conversión disminuyó de 91

a 44% al tercer ciclo en el mismo tiempo, indicando una probable degradación o envenenamiento del catalizador.

Tabla 3. Constantes catalíticas aparentes normalizadas por el contenido de metal para catalizadores de MNP/MWCNT/PMs and MNP/MWCNT.

MNP/MWCNT/PMs	k_{app} [$s^{-1} mol^{-1}$]
AgNP/MWCNT_ox1	228.2 ± 5.4
Ag@Pt NP/MWCNT_ox1	1232.5 ± 16.6
CuNP/MWCNT_ox1	113.4 ± 18.7
Cu@Pt NP/MWCNT_ox1	939.3 ± 8.4
AgNP/MWCNT_ox2	617.2 ± 12.3
Ag@Pt NP/MWCNT_ox2	1706.7 ± 21.4
CuNP/MWCNT_ox2	342.1 ± 4.8
Cu@Pt NP/MWCNT_ox2	1148.4 ± 25.8
MNP/MWCNT	k_{app} [$s^{-1} mol^{-1}$]
Ag@Pt NP/MWCNT_ox2	6021.8 ± 25.8
Cu@Pt NP/MWCNT_ox2	3734.5 ± 19.8

3.3. CNF como soporte de MNP

3.3.1. Oxidación y desfibrilación de la celulosa

La pulpa de celulosa de papel se oxidó siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental (sección 2.3.3) empleando el radical TEMPO. Se determinó por titulación ácido base conductimétrica que la capacidad de intercambio de la celulosa obtenida fue de 538 $\mu mol g^{-1}$. La longitud y diámetro de las fibras después de la desfibrilación fue determinada por AFM resultando ser de 507 ± 84 nm y 1.7 ± 0.5 nm, respectivamente, como se observa en la Figura 16.

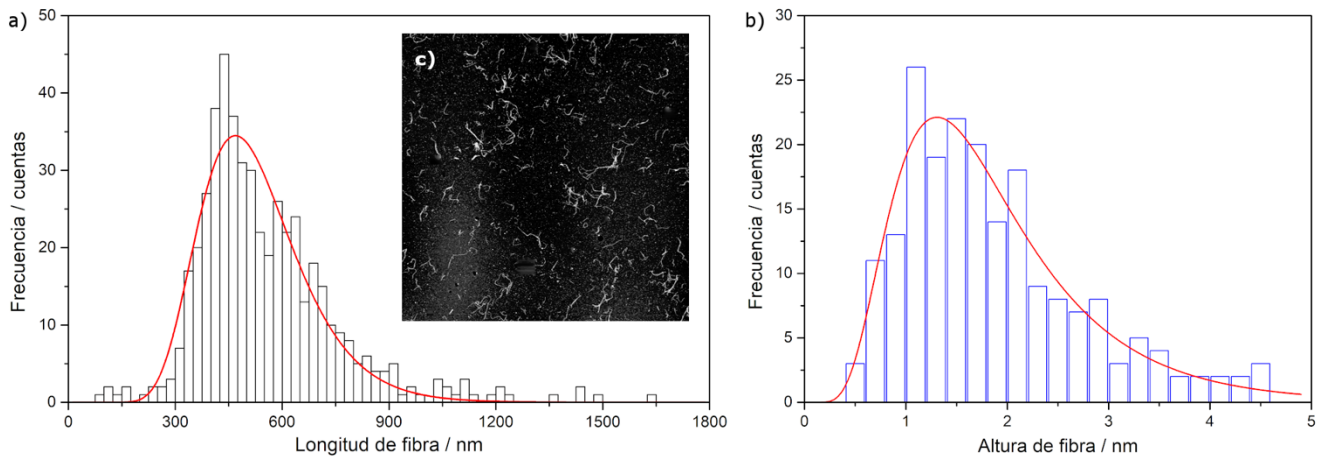


Figura 16. Caracterización física de las CNF por AFM: (a) distribución de longitudes de las fibras, (b) distribución de diámetros y (c) imagen de las CNF obtenida por AFM

3.3.2. Síntesis y caracterización de MNP usando CNF como agente reductor

Para sintetizar MNP empleando CNF como agente reductor, se requiere de una activación térmica [102-103]; después de haber mezclado el precursor metálico junto con la suspensión de CNF no se observaron cambios, visualmente apreciables, hasta que la temperatura de la reacción alcanzó los 50 °C. En ese momento, se observó un cambio de coloración que indicaba la reducción de la especie metálica (rojo para el caso del oro y amarillo para la plata). El control en el pH de la reacción fue de suma importancia. Si el pH disminuía por debajo de 5, debido a la liberación de CO₂, las nanofibras de celulosa comenzaban a aglomerarse, por formación de puentes de hidrógeno, lo cual facilitaba la aglomeración de las MNP como se observa en los cambios de la banda de resonancia de plasmón de superficie (SPR), aumentando la longitud de onda del máximo para las AuNP (Figura 17). Se decidió trabajar a pH 10 impuesto con un amortiguador de bicarbonato/carbonato de sodio de concentración 0.0045 mol/L para mantener a las CNF suspendidas y evitar la aglomeración de las MNP. La temperatura de la síntesis se mantuvo en 60 °C, suficiente para promover la reducción del precursor metálico, pero, no tan elevada para evitar la liberación de CO₂, provocando la disminución del pH y la aglomeración de las partículas.

Habiendo fijadas las condiciones de la reacción, se observó mediante análisis por ICP-OES que después de 30 min de reacción se obtenía una reducción prácticamente completa tanto de Au como de Ag. Los tamaños de partícula obtenidos bajo estas condiciones para AuNP y AgNP, determinados por TEM, fueron 25.1 ± 9.5 nm y 9.0 ± 1.2 nm, respectivamente (Figura 18). El tamaño de partícula más grande y la más amplia distribución de tamaños se puede explicar debido a que, la reducción de Au^{III} por

la CNF fue más rápida que la de Ag^I, promoviendo el crecimiento de las AuNP a expensas de los núcleos más pequeños [22].

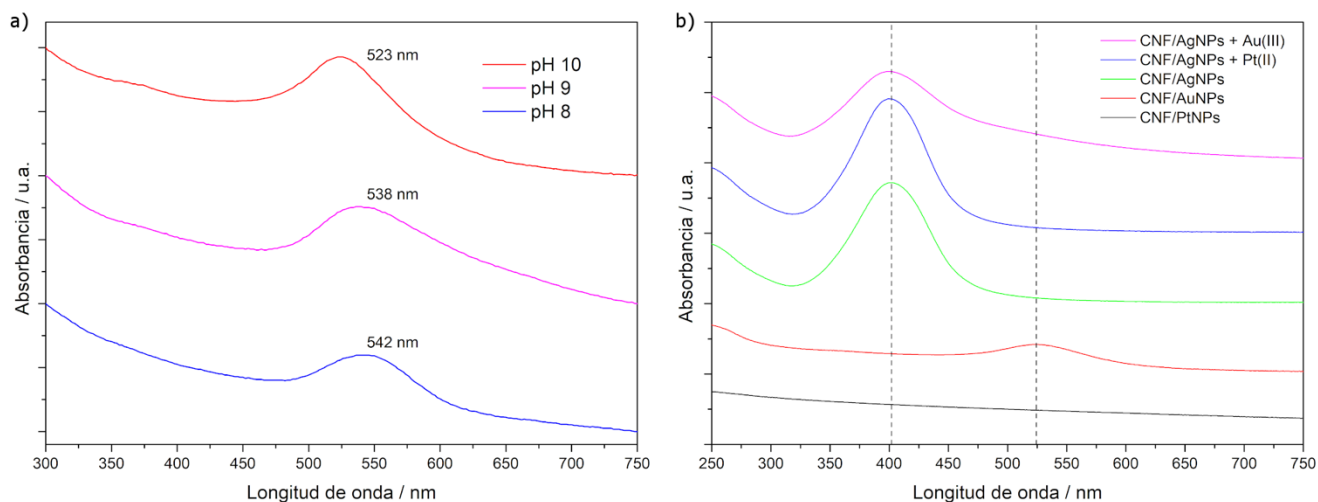


Figura 17. Banda de resonancia de plasmón de superficie para: (a) Au NP/CNF en función del pH de síntesis y (b) nanopartículas mono y bimetalicas en CNF

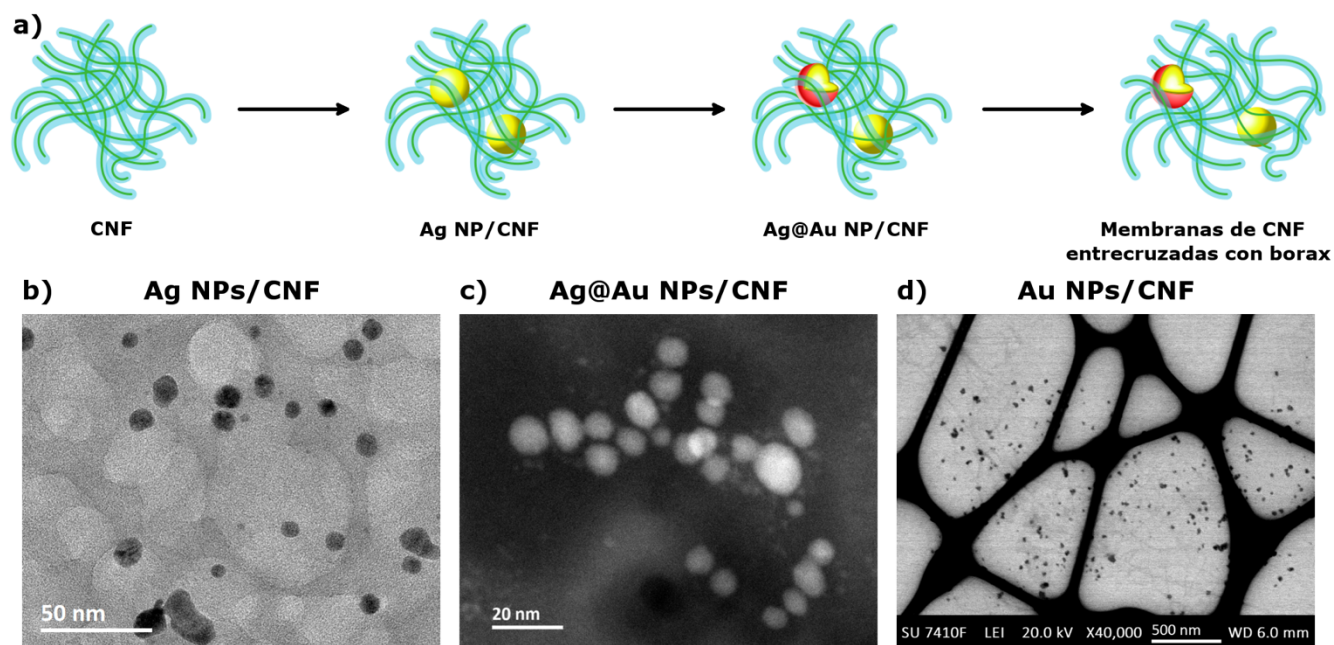


Figura 18. (a) Esquemización del proceso de síntesis de nanopartículas mono y bimetalicas empleando CNF, (b) imagen de TEM para Ag NP/CNF, (c) imagen de STEM de campo oscuro con detector anular de alto-ángulo para la muestra Ag@Au NP/CNF y (d) imagen de STEM-en-SEM de Au NP/CNF

Para obtener PtNP usando CNF como agente reductor fue necesario emplear temperaturas más altas y un tiempo de reacción más largo, así como el uso de un amortiguador de amonio/amoniaco (pH 9.3) para favorecer la formación de los complejos amino y evitar la formación de PtO_2 . Después de 6 h de reacción a $100\text{ }^\circ\text{C}$, únicamente el 30% del platino inicial se había reducido (determinado por XRD); se logró aumentar ligeramente el rendimiento de la reducción después de 18 h de reacción (alrededor del 33%). Debido a las altas temperaturas y tiempos de reacción tan prolongados, el amoniaco se evaporaba de la reacción, disminuyendo el pH, y provocando la formación de un gel por la aglomeración de las CNF. Se determinó el tamaño promedio de cristal mediante XRD, siendo de $10 \pm 2\text{ nm}$. Para mejorar el rendimiento de la reducción se empleó borohidruro de sodio como agente reductor, manteniendo el amortiguador de amonio/amoniaco para prevenir la formación de PtO_2 . Se observó una reducción completa del Pt^{II} y, prácticamente inmediata (menos de 5 min de reacción). Cuando la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente se obtuvo una morfología de tipo dendrita, mientras que al realizarla a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min (homólogo a las condiciones empleadas para Au y Ag NP) se obtuvieron nanopartículas esféricas (Figura 19).

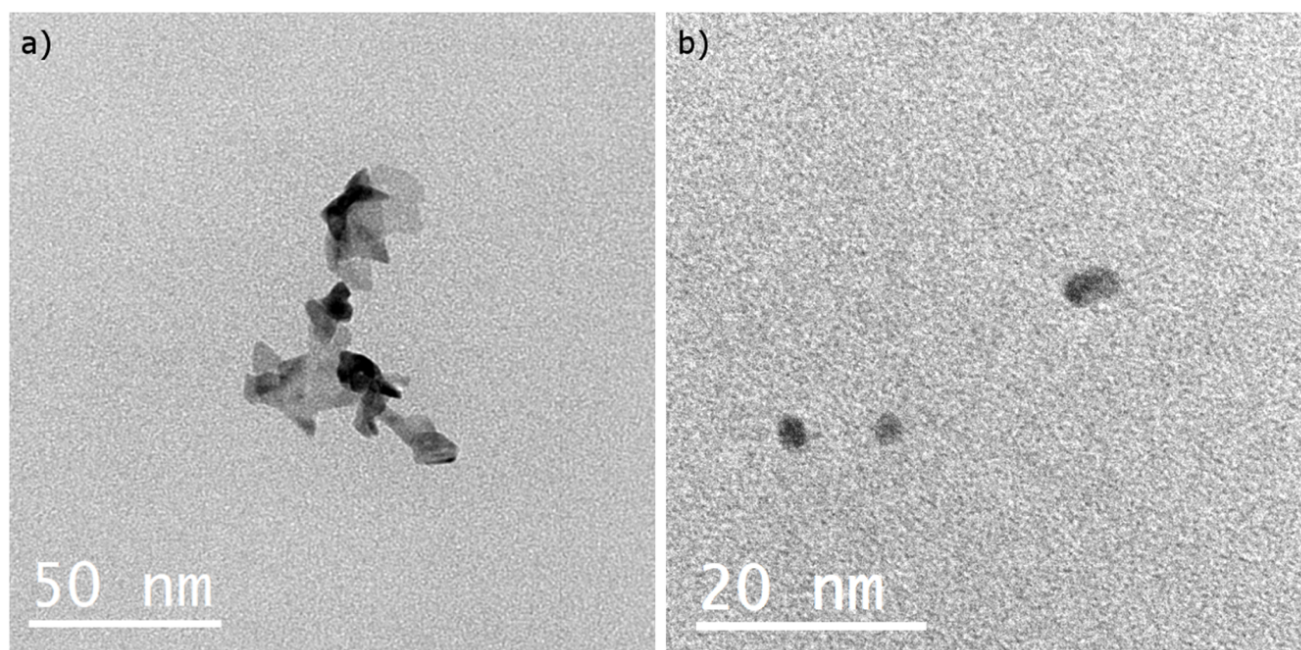


Figura 19. Imágenes de TEM reducidas con NaBH_4 a (a) temperatura ambiente y (b) $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min

Para obtener nanopartículas bimetálicas, se realizó el desplazamiento galvánico de plata por platino u oro con objeto de disminuir la cantidad del metal noble en las NP. La reacción procedió a temperatura ambiente (para evitar la reducción de los iones Ag^+ desplazados por la celulosa y que estos

ocluyeran a los metales nobles), bajo agitación magnética y goteando lenta pero constantemente la disolución del segundo metal sobre la suspensión de AgNP/CNF en presencia del amortiguador de pH (bicarbonato/carbonato para Au o amonio/amoniaco para Pt). No se observaron cambios significativos en los tamaños de partícula obtenidos por TEM y se mantuvo la distribución log-normal obtenida para las AgNP (Figura 20), típica para la formación de MNP empleando agentes reductores verdes como la celulosa [133-137]. El hecho de que esta distribución no cambió después del proceso de desplazamiento galvánico es indicativo de que el componente principal en las NP bimetálicas es la plata, y el segundo metal se depositó y/o se aleó sobre éstas [138-139].

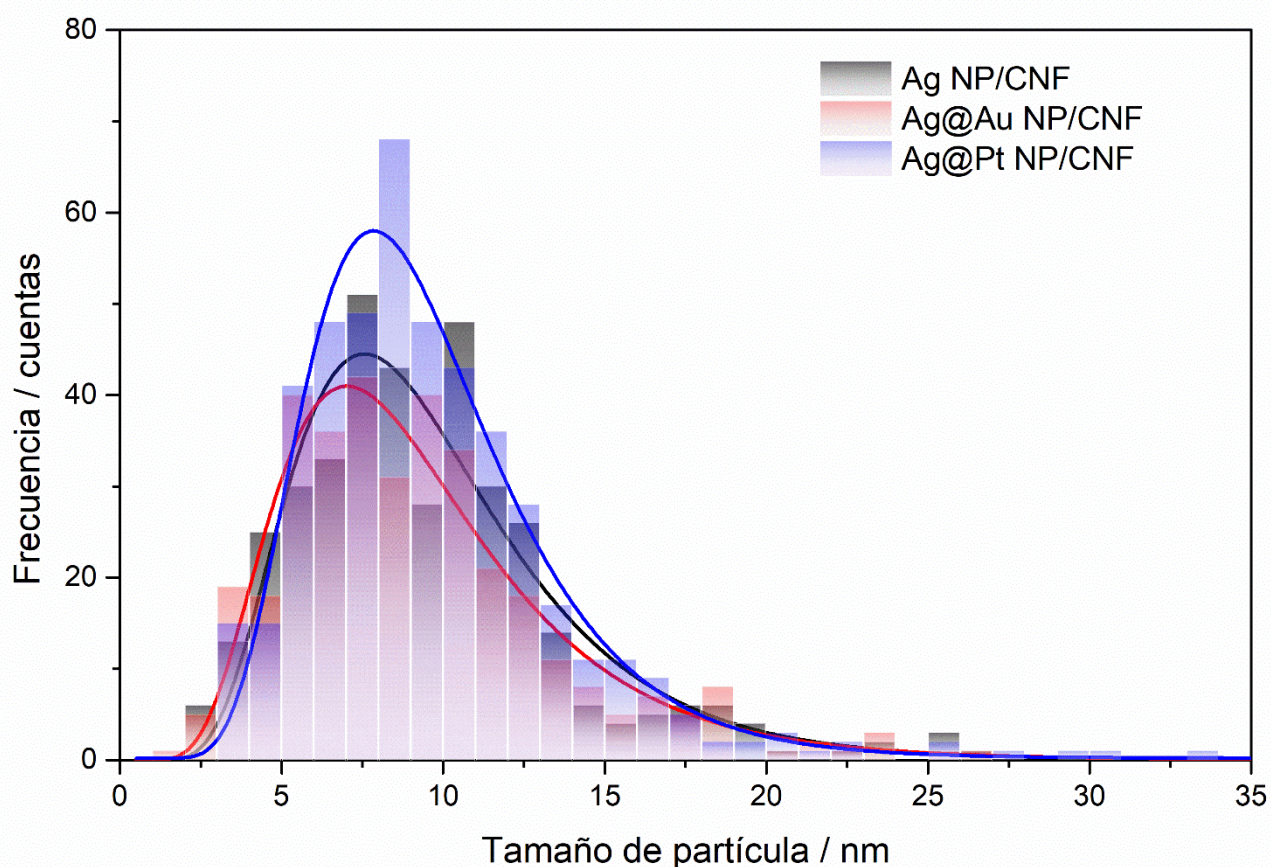


Figura 20. Distribución de tamaños de partícula obtenidos mediante TEM para AgNP/CNF (negro), Ag@Pt NP/CNF (rojo) y Ag@Au NP/CNF (azul)

La composición de las nanopartículas bimetálicas se obtuvo mediante ICP-OES después de una digestión ácida asistida por microondas de las muestras como se detalla en la sección experimental (sección 2.4). Los resultados del análisis se detallan en la Tabla 4. En resumen, la relación molar entre los metales fue de 3.87 ± 0.47 para Ag/Au y 5.25 ± 0.17 para Ag/Pt.

Tabla 4. Contenidos de fase metálica para las nanopartículas mono y bimetálicas obtenidos mediante ICP-OES. Los resultados están expresados en mol de metal/g de material obtenido.

Muestra	$C_{Ag} \times 10^5$ (mol g ⁻¹)	$C_{Au} \times 10^5$ (mol g ⁻¹)	$C_{Pt} \times 10^5$ (mol g ⁻¹)
Ag NP/CNF	9.89 ± 0.35	-----	-----
Au NP/CNF	-----	5.16 ± 0.28	-----
Pt NP/CNF	-----	-----	5.21 ± 0.08
Ag@Au NP/CNF	8.12 ± 0.35	2.10 ± 0.31	-----
Ag@Pt NP/CNF	9.03 ± 0.16	-----	1.72 ± 0.05

Se empleó SAXS para obtener un valor estadísticamente significativo a escala macroscópica de la distribución de tamaños y el área específica de las NP para poder evaluar el valor TOF, necesario para una estimación precisa de la actividad catalítica y poder compararla con otros catalizadores reportados en la literatura [140]. Los datos para los tres sistemas de nanopartículas de Ag se analizaron primero considerando la presencia de nanopartículas esféricas individuales (nanopartículas bien dispersas, sin agregar). El ajuste de los datos al modelo es bueno para las regiones altas e intermedias de Q ($Q > 0.2$ nm⁻¹), pero en las regiones bajas de Q el ajuste no es bueno (Figura 21a). En contraste, asumiendo la presencia de NP aisladas junto con una pequeña fracción de cúmulos o agregados de NP, tal como se observa en las imágenes de TEM (Figura 18), se obtuvo un buen ajuste del modelo teórico a los datos experimentales para los tres sistemas de nanopartículas estudiados (Figura 21b).

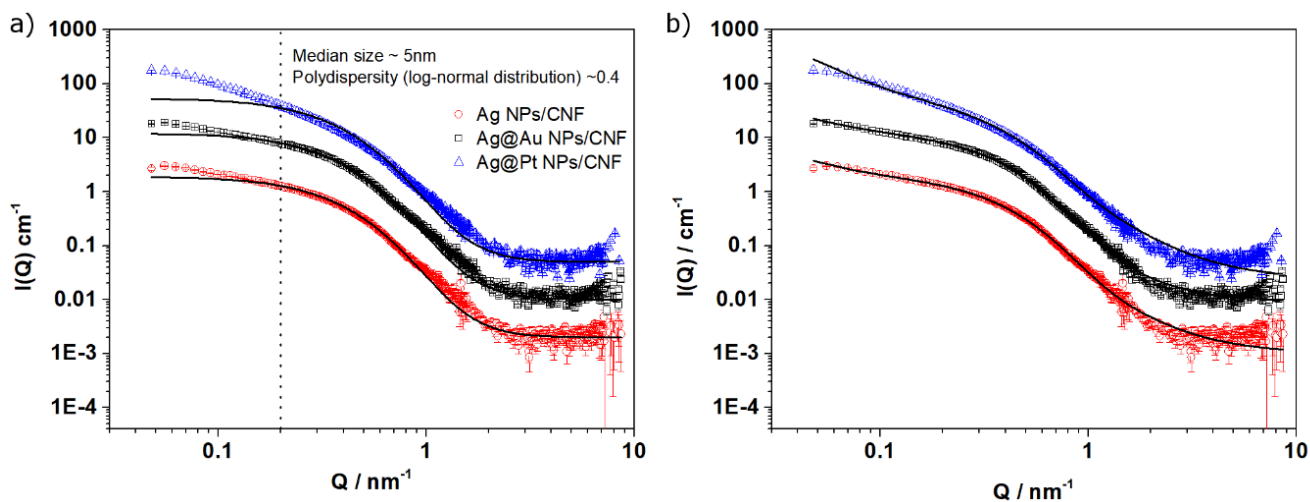


Figura 21. Perfiles de dispersión de rayos X en ángulo bajo para las muestras de catalizadores de Ag, Ag@Au y Ag@Pt NP/CNF considerando en su análisis a) únicamente partículas esféricas polidispersas sin agregar (la línea punteada representa la región donde el modelo ya no se ajusta a los datos experimentales, $Q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$), y b) partículas esféricas polidispersas junto con una pequeña fracción de agregados de NP de tipo fractal. Los símbolos vacíos representan los datos experimentales con sus barras de error y la línea negra continua representa el modelo teórico. Las curvas se corrieron verticalmente para que se puedan apreciar los datos de forma clara (Ag@Au x 5 y Ag@Pt x 25)

3.3.3. Entrecruzamiento de CNF con boratos

Las fibras de celulosa se encuentran funcionalizadas con grupos carboxílicos para hacerlas parcialmente solubles en agua, facilitando la formación de las MNP al evitar el uso de disolventes orgánicos. Para obtener membranas de CNF que no sean solubles en agua, para que mantengan su integridad y los catalizadores puedan retirarse del medio de reacción sin contaminarlo y se puedan reusar, se efectuó el entrecruzamiento de las fibras empleando boratos como agente entrecruzante, basándose en la metodología reportada por Wicklein *et al.* [141], se formaron éteres de borato con los grupos hidroxilo en la superficie de las fibras de celulosa, como se puede observar en los espectros de FTIR de la Figura 22.

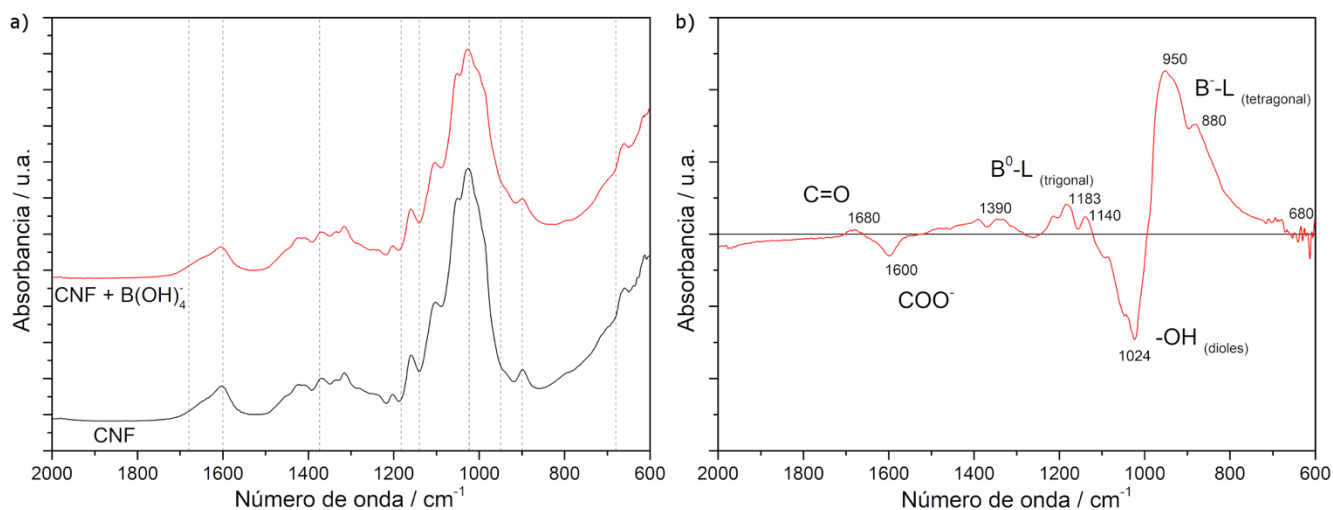


Figura 22. (a) Espectro de FTIR de CNF con y sin entrecruzar con boratos y (b) diferencia entre el espectro de FTIR de CNF entrecruzada con borato menos el espectro de CNF sin entrecruzar. Los picos hacia arriba de la línea negra representan las señales que aparecen o aumentan con el entrecruzamiento y los picos hacia abajo de la línea negra representan las señales que disminuyen

Para poder identificar realmente si la celulosa se entrecruzó con los boratos se realizaron experimentos de RMN de ¹¹B en estado sólido en función del contenido total de boratos en la membrana, presentados en la Figura 23. Después de la deconvolución de las señales se propone la presencia de cuatro especies de boro diferentes en las membranas: el borato/ácido bórico que no reaccionó (B(OH)₄⁻/B(OH)₃, alrededor de -3.7 ppm); un bis-quelato (L-B-L, alrededor de -7.6 ppm) y dos mono-quelatos, alfa-beta quelato (L-B_{α,β}, alrededor de -11.2 ppm), y alfa-gamma quelato (L-B_{α,γ}, alrededor de -12.6 ppm) que contribuye en menor medida a la señal. Los desplazamientos químicos encontrados en los espectros de RMN correlacionan con los reportado en la literatura para este tipo de especies [141-144].

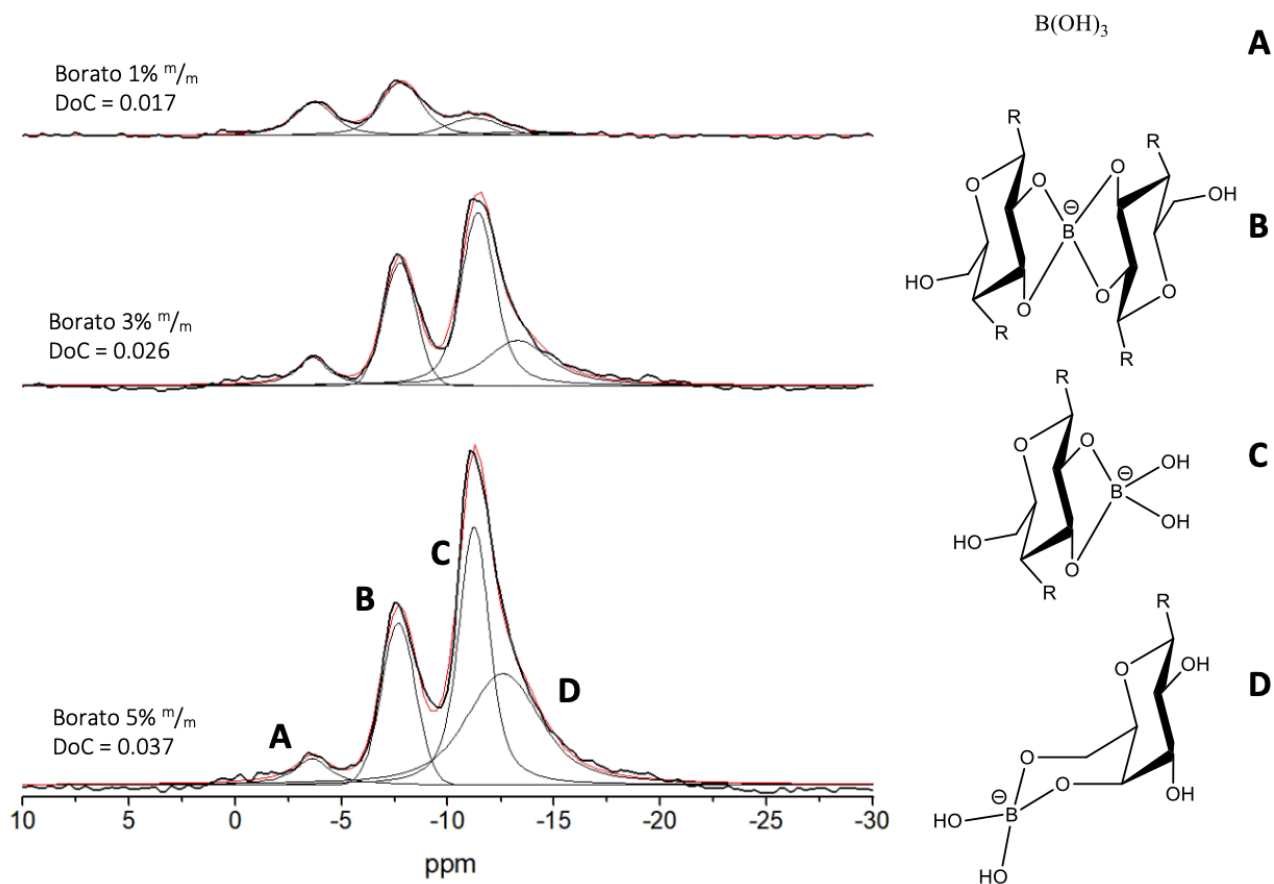


Figura 23. Espectros de RMN de ^{11}B en estado sólido para las membranas de CNF entrecruzadas con distintas cantidades de boratos. Borato libre (A), bis-quelato (B), mono-quelato alfa-beta (C) y alfa gamma (D)

El grado de entrecruzamiento (DoC) se definió como la relación molar entre el bis-quelato y el monómero de la celulosa (glucosa). A medida que aumenta el contenido total de borato en las membranas, aumenta también el DoC. Se observó un aumento directamente proporcional en la toma de agua de las membranas (Figura 24) incrementándose de ~350% para las membranas no entrecruzadas hasta ~700% para las membranas entrecruzadas con boratos al 3% en peso (DoC de 0.037, relación molar).

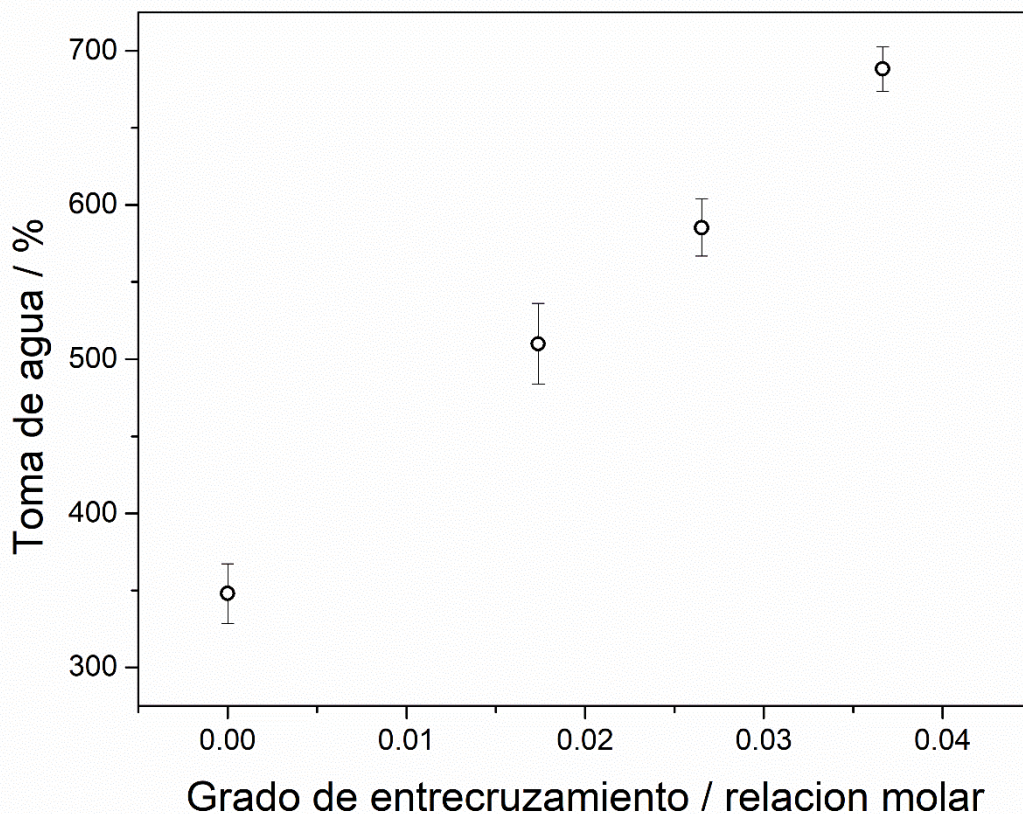


Figura 24. Toma de agua de las membranas de CNF en función del grado de entrecruzamiento empleando borato como entrecruzante

El incremento en la toma de agua se puede atribuir a la hidrofiliicidad de los boratos y el monoquelato, el cual aumenta considerablemente su concentración a medida que aumenta el contenido total de borato. Las moléculas de agua que interaccionan con estos grupos pueden formar agregados e inclusive canales de agua que facilitan la transferencia de materia entre la disolución y la membrana [142, 145].

3.3.4. Pruebas de la actividad catalítica: reducción de 4-nip con MNP/CNF

Se estudió el efecto del entrecruzamiento de las CNF sobre la actividad catalítica de las nanopartículas soportadas en CNF. En la Figura 25 se pueden observar los perfiles de conversión de 4-nip y el ajuste de los resultados obtenidos considerando una cinética de pseudo primer orden con respecto a la concentración de 4-nip para los diferentes grados de entrecruzamiento. El modelo se mantiene hasta más allá de 3 tiempos de vida media, $\ln(Abs_t/Abs_0) = -2.1$, confirmando que el catalizador es estable y no se envenena durante la reacción (el 4-amp logra desorberse de la superficie).

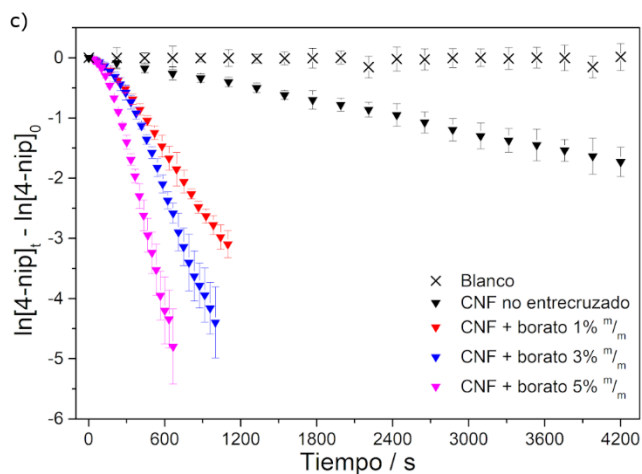
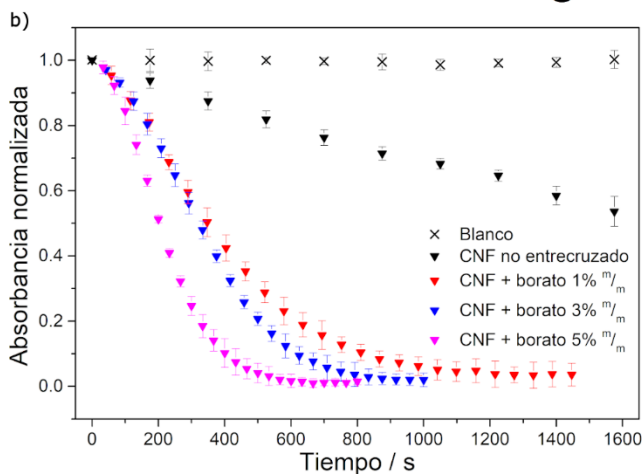
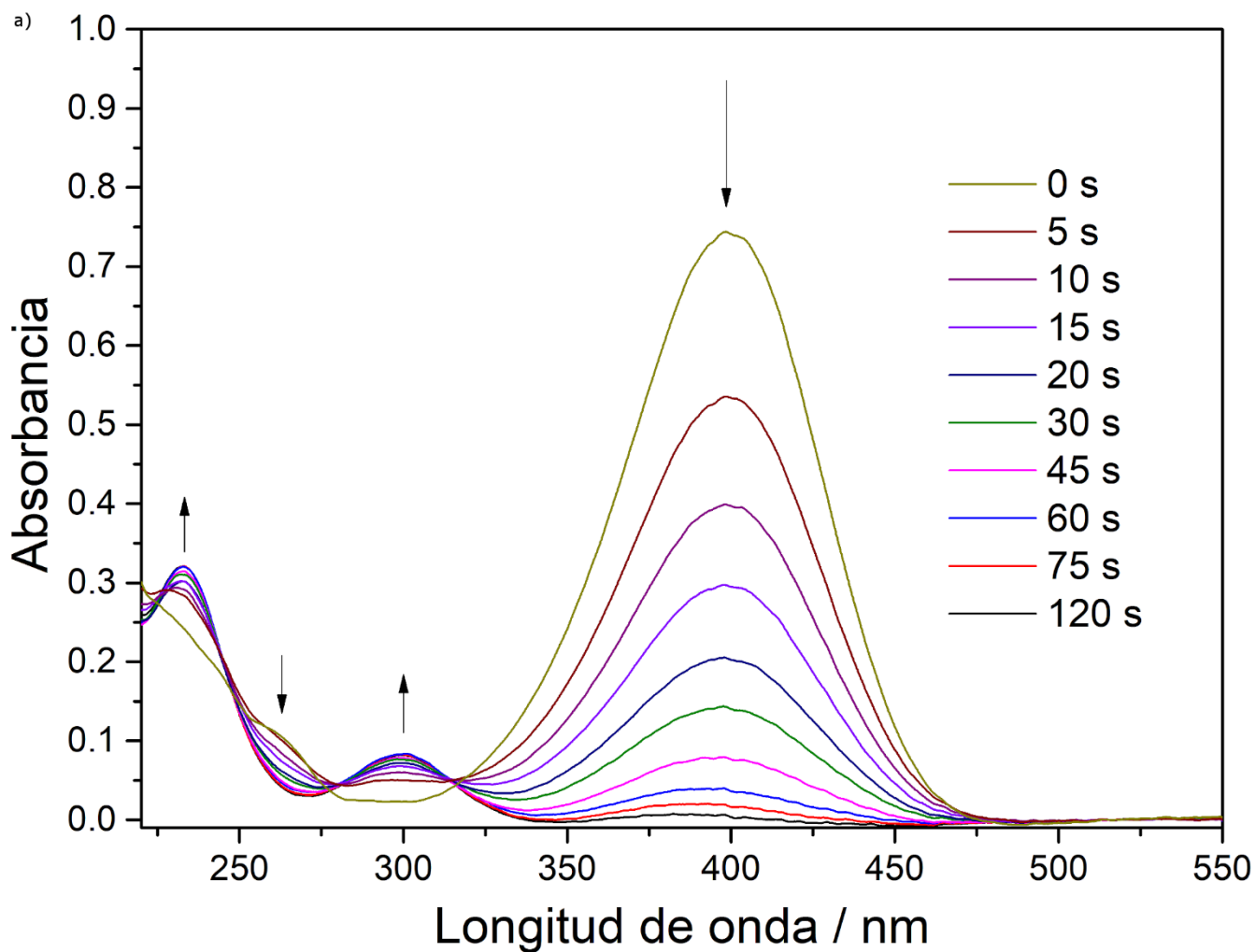


Figura 25. Conversión de 4-nip a 4-amp en función del tiempo para el catalizador Ag@Au NP/CNF (a) espectros de UV-vis, (b) perfil de conversión de 4-nip en función del grado de entrecruzamiento y (c) actividad catalítica de los diferentes catalizadores soportados en CNF con ajuste a un modelo cinético de pseudo primer orden

Se observa la presencia de puntos isobésticos en el espectro de UV-vis, lo cual confirma que se ha alcanzado es estado estacionario para la concentración del intermediario 4-hxp y la cinética de la reacción se ajusta a un modelo de pseudo primer orden [96].

Se probó la estabilidad de los catalizadores sometiéndolos a tres ciclos consecutivos de reacción (Figura 26). Se observó que para los catalizadores en forma de suspensión no hay un cambio significativo en la constante catalítica, sin embargo, en el caso de las membranas se observa un aumento en el tiempo de inducción para que la reacción inicie, así como una ligera disminución de la constante catalítica.

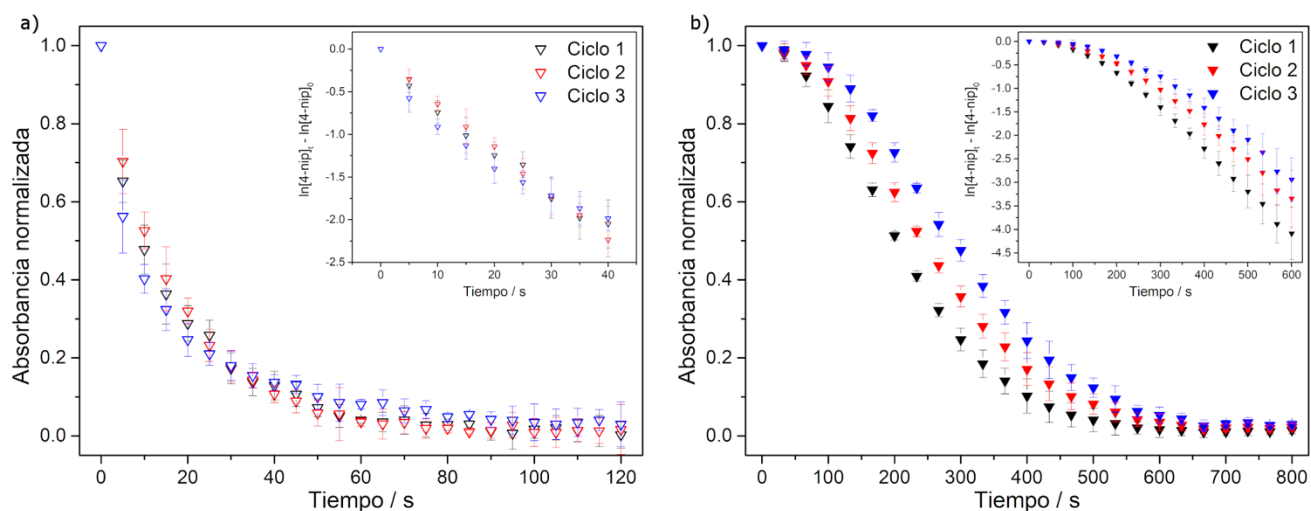


Figura 26. Ciclos consecutivos de reducción catalítica de 4-nip usando el catalizador Ag@Au NP/CNF-B(5%) en suspensión (a) y en forma de membrana (b)

En la Tabla 5 se muestran los valores de las constantes catalíticas aparentes obtenidas y el valor de TOF. Como se puede observar, los valores para cualquiera de los catalizadores estudiados son mucho mayores que los del sistema más similar reportado en la literatura. Asimismo, se observó una disminución en la actividad catalítica al estudiar los sistemas en forma de membranas, pero siguen siendo comparables con los reportados en la literatura.

Tabla 5. Eficiencia catalítica para los catalizadores soportados en CNF sintetizados y sistemas similares reportados en la literatura.

Catalizador	Relación NaBH ₄ /4-nip/M* (mol / mol / mol)	TOF [†] (h ⁻¹)	k _{app} (s ⁻¹)	Referencia
Pt NP/CNF-B(1%) suspensión	14353 / 30 / 1	1038 ± 203	0.0046 ± 0.0010	Este trabajo
Au NP/CNF-B(1%) suspensión	8553 / 18 / 1	2403 ± 285	0.0111 ± 0.0010	Este trabajo
Ag NP/CNF-B(1%) suspensión	2241 / 45 / 1	10205 ± 350	0.0277 ± 0.0012	Este trabajo
Ag@Pt NP/CNF-B(1%) suspensión	17738 / 36 / 1	42202 ± 647	0.0642 ± 0.0038	Este trabajo
Ag@Au NP/CNF-B(1%) suspensión	22087 / 47 / 1	45079 ± 540	0.0536 ± 0.0030	Este trabajo
Ag@Pt NP/CNF-B(1%) membrana	1774 / 4 / 1	352 ± 34	0.0023 ± 0.0009	Este trabajo
Ag@Au NP/CNF-B(1%) membrana	2209 / 5 / 1	461 ± 42	0.0028 ± 0.0006	Este trabajo
Ag@Au NP/CNF-B(3%) membrana	2209 / 5 / 1	576 ± 57	0.0052 ± 0.0007	Este trabajo
Ag@Au NP/CNF-B(5%) membrana	2209 / 5 / 1	811 ± 66	0.0077 ± 0.0003	Este trabajo
Au NP/CNF suspensión	150000 / 150 / 1	563	0.0059	[101]
Au NP/CNF suspensión	36000 / 180 / 1	657	0.0026	[98]
Au NP/CNC suspensión	9720 / 30 / 1	109	0.0020	[102]
Au NP/CNC suspensión	9794 / 3093 / 1	641	0.0147	[103]
Au NP/CNC membrana	12 / 0.3 / 1	531	0.0033	[99]
Ag NP/CNC membrana	9 / 0.23 / 1	420	0.0040	[99]

*M representa los moles de fase metálica (fase catalíticamente activa).

†Calculado antes del 10% de conversión, en todos los casos el %RSD es menor al 5%.

3.4. Comparación de los diferentes soportes catalíticos

Para determinar qué catalizador tiene el mejor desempeño sobre la reducción del 4-nip, así como evidenciar el efecto que tienen las propiedades fisicoquímicas del soporte sobre la actividad catalítica, se comparó el valor de la constante aparente de la reacción, normalizada por el número de moles, para cada uno de los catalizadores (Figura 27).

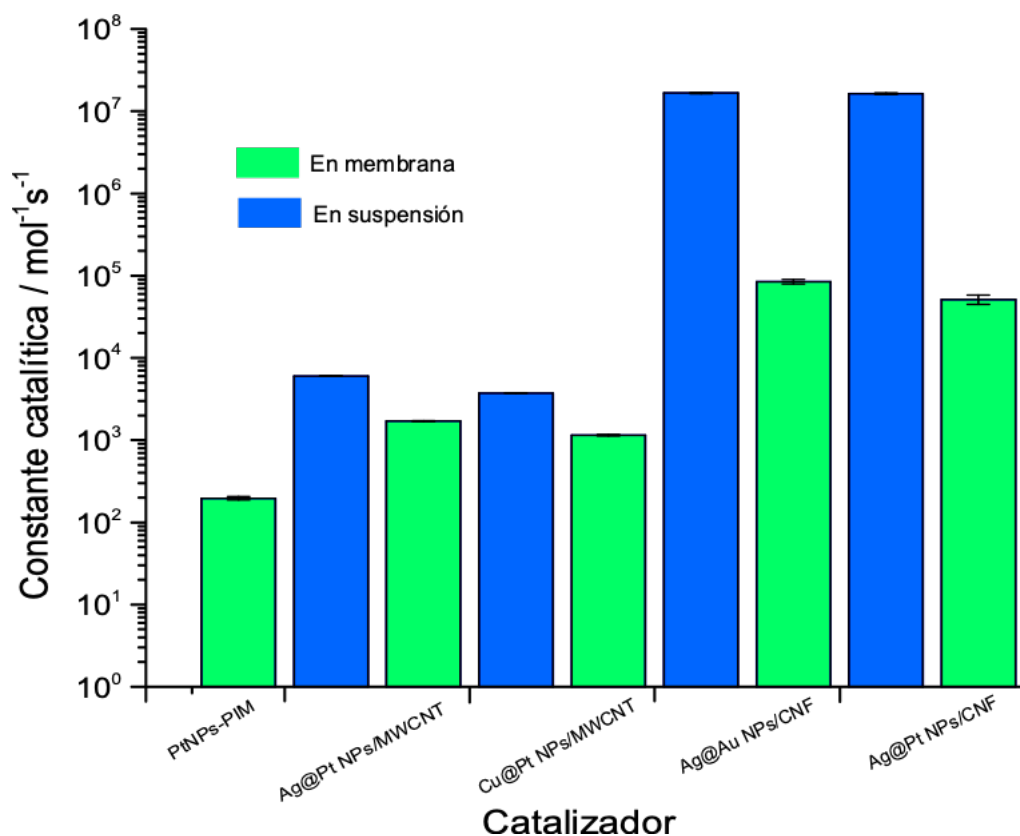


Figura 27. Comparativo de las constantes catalíticas aparentes normalizadas por la cantidad de fase metálica para los distintos materiales sintetizados

La Tabla 6 presenta los valores de área específica para los diferentes materiales de soporte empleados. Es notorio que la celulosa nanofibrilada es el material con mayor área específica de los tres, además de ser el soporte con mayor actividad catalítica. Mientras tanto, la PIM es la de menor área específica y menor actividad catalítica. Como ya se ha mencionado anteriormente, la eficiencia de un catalizador está directamente relacionada con su área específica [32, 48].

Tabla 6. Área específica para los diferentes soportes empleados.

Material de soporte	Área superficial específica. [m ² g ⁻¹]	Referencia
PIM	21	[57]
MWCNT	107	[146]
CNF	172	[147]

Los valores de área específica no distan demasiado entre CNF y MWCNT, sin embargo, las actividades catalíticas para los catalizadores formados con estos dos soportes son más distantes entre ellos. Otro factor de influencia sobre la actividad catalítica es la dispersión de las MNP en el material de soporte. Los MWCNT se aglomeran fácilmente, durante la síntesis de los catalizadores es muy importante mantener una agitación vigorosa para asegurar la adecuada dispersión de la MNP en el soporte. Adicionalmente, el proceso de síntesis que se llevó a cabo, involucra la interacción entre los grupos carboxílicos en la superficie de los MWCNT y los precursores metálicos [148]. Debido a la baja funcionalización de los soportes, la carga de la fase metálica no es elevada para este caso, derivando en una baja dispersión del material catalíticamente activo en el soporte [97]. Por el contrario, la CNF (funcionalizada mediante oxidación TEMPO) tiene una carga elevada de grupos carboxílicos en su superficie, además de grupos aldehído que se encargan de reducir a los precursores metálicos. Aunado a esto, la alta dispersión de las nanofibras en medio acuoso alcalino debido a las repulsiones coulombicas de los carboxilatos, permite una alta dispersión de las MNP a lo largo de toda la extensión de las fibras [76-78]. Más aún, la alta hidratación de las membranas de CNF entrecruzada con boratos ayuda a retener una gran cantidad de agua en la estructura del catalizador, formando canales de agua que facilitan el intercambio de materia entre el catalizador y la fase acuosa del medio de reacción [145].

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de MNP en tres diferentes materiales de soporte, PIM, MWCNT y CNF. Se observó que los distintos materiales de soporte influencia tanto las propiedades físicas (forma y tamaño) como la actividad catalítica de las MNP frente a la reacción de reducción de 4-nip. En las PIM, debido al agente extractante y su interacción con el polímero, se tiene un control elevado sobre el tamaño de las NP, sin embargo, la fuerte interacción entre las PtNPs y el NPOE, combinado con la baja área específica, derivan en la menor actividad catalítica de todos los sistemas estudiados. Al utilizar MWCNT como material de soporte, la actividad catalítica aumenta considerablemente, pero se dificulta recuperar el catalizador del medio de reacción, haciendo necesario un paso de filtrado que aumenta el gasto energético y costo del proceso. Al incluir los MNP/MWCNT en una PM se facilita la recuperación del catalizador, se aumenta el área específica de la membrana composite con respecto a la PIM, lo cual ayuda a retener una fracción de la actividad catalítica del sistema, pero los ciclos de uso del catalizador sin que merme su desempeño se disminuyen drásticamente. Por último, la CNF combina las ventajas de ambos soportes, el tamaño de las nanofibras es comparable con el de los MWCNT, además de poder conformar membranas. Al oxidar la celulosa con el radical TEMPO se obtienen tanto grupos aldehído como grupos carboxílicos en la superficie de las fibras, los primeros son los responsables de la reducción de los cationes metálicos, mientras que los segundos vuelven dispersable (o parcialmente soluble) la celulosa en agua, permitiendo llevar a cabo la síntesis de las MNP en agua (evitando el uso de disolventes orgánicos) y aumentar la homogénea dispersión de las MNP a lo largo de toda la extensión de las fibras. Finalmente, la formación de los ésteres de borato para entrecruzar las CNF aumentando la estabilidad de las membranas en agua, contribuye a la formación de canales de agua que facilitan la transferencia de materia entre el catalizador y el medio de reacción. La coexistencia de estas propiedades deriva en el excelente desempeño de los catalizadores soportados en CNF frente a la reacción de reducción de 4-nip, además de ser sustentable al evitar el uso de disolventes orgánicos en su fabricación, fácil recuperación del medio de reacción, así como prescindir de un agente reductor externo en la formación de las MNP, teniendo un alto potencial a nivel industrial.

REFERENCIAS

- [1] Uragami, T., *Science and technology of separation membranes*. Wiley: 2017.
- [2] Escobar, I. C.; Bruggen, B. V. d., *Modern applications in membrane science and technology*. American Chemical Society: 2011.
- [3] Yusuf, A.; Sodiq, A.; Giwa, A.; Eke, J.; Pikuda, O.; De Luca, G.; Di Salvo, J. L.; Chakraborty, S., A review of emerging trends in membrane science and technology for sustainable water treatment. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *266*, 121867.
- [4] de Gyves, J.; Rodríguez de San Miguel, E., Metal ion separations by supported liquid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res* **1999**, *38*, 2182-2202.
- [5] Nghiem, L. D.; Mornane, P.; Potter, I. D.; Perera, J. M.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D., Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science* **2006**, *281* (1–2), 7-41.
- [6] Kislik, V. S., Chapter 1 - Introduction, General Description, Definitions, and Classification. Overview. In *Liquid Membranes*, Kislik, V. S., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2010; pp 1-15.
- [7] Almeida, M. I. G. S.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D., Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review. *Analytica Chimica Acta* **2017**, *987*, 1-14.
- [8] Aguilar, J. C.; Sánchez-Castellanos, M.; Rodríguez de San Miguel, E.; de Gyves, J., Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. *Journal of Membrane Science* **2001**, *190* (1), 107-118.
- [9] Fontàs, C.; Tayeb, R.; Dhahbi, M.; Gaudichet, E.; ThomINETTE, F.; Roy, P.; Steenkeste, K.; Fontaine-Aupart, M.-P.; Tingry, S.; Tronel-Peyroz, E., Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised. *Journal of Membrane Science* **2007**, *290*, 62-72.
- [10] Wypych, G., Chapter 8 - Effect of plasticizers on other components of formulation. In *Handbook of Plasticizers (Second Edition)*, Wypych, G., Ed. William Andrew Publishing: Boston, 2012; pp 187-194.
- [11] Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H., Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chemical Reviews* **2002**, *102* (10), 3757-3778.
- [12] Li, Y.; Boone, E.; El-Sayed, M. A., Size Effects of PVP–Pd Nanoparticles on the Catalytic Suzuki Reactions in Aqueous Solution. *Langmuir* **2002**, *18* (12), 4921-4925.
- [13] Narayanan, R.; El-Sayed, M. A., Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Letters* **2004**, *4* (7), 1343-1348.
- [14] Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P., A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* **2006**, *155* (2), 95-110.
- [15] Philippot, K.; Chaudret, B., Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, *6* (8–10), 1019-1034.

- [16] Wang, C.; Daimon, H.; Onodera, T.; Koda, T.; Sun, S., A General Approach to the Size- and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen. *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (19), 3644-3647.
- [17] Teng, X.; Black, D.; Watkins, N. J.; Gao, Y.; Yang, H., Platinum-Maghemite Core-Shell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis. *Nano Letters* **2003**, *3* (2), 261-264.
- [18] Zhong, C. J.; Maye, M. M., Core-Shell Assembled Nanoparticles as Catalysts. *Advanced Materials* **2001**, *13* (19), 1507-1511.
- [19] Bilal, M.; Mehmood, S.; Rasheed, T.; Iqbal, H. M. N., Bio-Catalysis and Biomedical Perspectives of Magnetic Nanoparticles as Versatile Carriers. *Magnetochemistry* **2019**, *5* (3).
- [20] Toda, T.; Igarashi, H.; Watanabe, M., Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *460* (1-2), 258-262.
- [21] Zhang, X.-B.; Yan, J.-M.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, Q., Magnetically recyclable Fe@Pt core-shell nanoparticles and their use as electrocatalysts for ammonia borane oxidation: the role of crystallinity of the core. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (8), 2778-9.
- [22] An, K.; Somorjai, G. A., Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem* **2012**, *4* (10), 1512-1524.
- [23] Bönemann, H.; Richards, Ryan M., Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, *2001* (10), 2455-2480.
- [24] Kocak, G.; Butun, V., Synthesis and stabilization of Pt nanoparticles in core cross-linked micelles prepared from an amphiphilic diblock copolymer. *Colloid and Polymer Science* **2015**, *293* (12), 3563-3572.
- [25] Toshima, N.; Yonezawa, T., Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry* **1998**, *22* (11), 1179-1201.
- [26] Elliot, D. J.; Furlong, D. N.; Grieser, F.; Mulvaney, P.; Giersig, M., Preparation and spectral characteristics of gold particles in Langmuir-Blodgett films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *129-130*, 141-150.
- [27] V. Goia, D.; Matijevic, E., Preparation of monodispersed metal particles. *New Journal of Chemistry* **1998**, *22* (11), 1203-1215.
- [28] Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. M., Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (19), 4877-4878.
- [29] Zhou, Y.; Itoh, H.; Uemura, T.; Naka, K.; Chujo, Y., Preparation of π -conjugated polymer-protected gold nanoparticles in stable colloidal form. *Chemical Communications* **2001**, (7), 613-614.
- [30] Kim, J.; Van der Bruggen, B., The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environ Pollut* **2010**, *158* (7), 2335-49.
- [31] Ng, L. Y.; Mohammad, A. W.; Leo, C. P.; Hilal, N., Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review. *Desalination* **2013**, *308*, 15-33.
- [32] Astruc, D.; Lu, F.; Aranzas, J. R., Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44* (48), 7852-7872.

- [33] Anderson, J. A.; Fernández García, M., *Supported Metals in Catalysis*. 2nd ed.; 2011.
- [34] Mondloch, J. E.; Bayram, E.; Finke, R. G., A review of the kinetics and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2012**, *355*, 1-38.
- [35] Papadimitriou, S.; Armyanov, S.; Valova, E.; Hubin, A.; Steenhaut, O.; Pavlidou, E.; Kokkinidis, G.; Sotiropoulos, S., Methanol Oxidation at Pt–Cu, Pt–Ni, and Pt–Co Electrode Coatings Prepared by a Galvanic Replacement Process. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (11), 5217-5223.
- [36] Oh, M. H.; Yu, T.; Yu, S. H.; Lim, B.; Ko, K. T.; Willinger, M. G.; Seo, D. H.; Kim, B. H.; Cho, M. G.; Park, J. H.; Kang, K.; Sung, Y. E.; Pinna, N.; Hyeon, T., Galvanic replacement reactions in metal oxide nanocrystals. *Science* **2013**, *340* (6135), 964-8.
- [37] Plieth, W. J., Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in the surface enhanced Raman scattering. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86* (16), 3166-3170.
- [38] Ruiz, P.; Muñoz, M.; MacAnás, J.; Muraviev, D. N., Intermatrix synthesis of polymer-copper nanocomposites with tunable parameters by using copper comproportionation reaction. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (11), 6616-6623.
- [39] Ruiz, P.; Muñoz, M.; Macanás, J.; Muraviev, D. N., Intermatrix synthesis of polymer-stabilized PGM@Cu core-shell nanoparticles with enhanced electrocatalytic properties. *Reactive and Functional Polymers* **2011**, *71* (8), 916-924.
- [40] Aherne, D.; Gara, M.; Kelly, J. M.; Gun'ko, Y. K., From Ag Nanoprisms to Triangular AuAg Nanoboxes. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20* (8), 1329-1338.
- [41] Favilla, P. C.; Acosta, J. J.; Schvezov, C. E.; Sercovich, D. J.; Collet-Lacoste, J. R., Size control of carbon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells. *Chemical Engineering Science* **2013**, *101*, 27-34.
- [42] Domènech, B.; Muñoz, M.; Muraviev, D. N.; Macanás, J., Catalytic membranes with palladium nanoparticles: From tailored polymer to catalytic applications. *Catalysis Today* **2012**, *193* (1), 158-164.
- [43] Bonggotgetsakul, Y. Y. N.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D., The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymer inclusion membrane using EDTA as the reducing agent. *Journal of Membrane Science* **2011**, *379* (1–2), 322-329.
- [44] Bonggotgetsakul, Y. Y. N.; Cattrall, R. W.; Kolev, S. D., A method for the coating of a polymer inclusion membrane with a monolayer of silver nanoparticles. *Journal of Membrane Science* **2013**, *428*, 142-149.
- [45] Muraviev, D. N.; Macanás, J.; Farre, M.; Muñoz, M.; Alegret, S., Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, *118* (1–2), 408-417.
- [46] Ruiz, P.; Muñoz, M. a.; Macanás, J.; Muraviev, D. N., Intermatrix Synthesis of Polymer–Copper Nanocomposites with Tunable Parameters by Using Copper Comproportionation Reaction. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (24), 6616-6623.
- [47] Vannice, M. A., *Kinetics of catalytic reactions*. Springer: 2005.
- [48] de Vries, J. G.; Jackson, S. D., Homogeneous and heterogeneous catalysis in industry. *Catalysis Science & Technology* **2012**, *2* (10), 2009-2009.

- [49] Schmal, M., Introduction. In *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*, Schmal, M., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 1-4.
- [50] Muraviev, D. N., Inter-matrix synthesis of polymer stabilised metal nanoparticles for sensor applications. *Contributions to Science* **2005**, *3* (1), 19-32.
- [51] Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009**, *88* (1-2), 1-24.
- [52] Park, K. W.; Sung, Y. E.; Han, S.; Yun, Y.; Hyeon, T., Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (3), 939-944.
- [53] Guo, J. S.; Sun, G. Q.; Wang, Q.; Wang, G. X.; Zhou, Z. H.; Tang, S. H.; Jiang, L. H.; Zhou, B.; Xin, Q., Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Carbon* **2006**, *44* (1), 152-157.
- [54] Hsu, N. Y.; Chien, C. C.; Jeng, K. T., Characterization and enhancement of carbon nanotube-supported PtRu electrocatalyst for direct methanol fuel cell applications. *Applied Catalysis B-Environmental* **2008**, *84* (1-2), 196-203.
- [55] Prabhuram, J.; Zhao, T. S.; Liang, Z. X.; Chen, R., A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (7), 2649-2656.
- [56] Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P., Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A* **2003**, *253* (2), 337-358.
- [57] Mora-Tamez, L.; Esquivel-Peña, V.; Ocampo, A. L.; Rodriguez de San Miguel, E.; Grande, D.; de Gyves, J., Simultaneous Au^{III} Extraction and *in situ* Formation of Polymeric Membrane-Supported Au Nanoparticles: A Sustainable Process with Application in Catalysis. *ChemSusChem* **2017**, *10* (7), 1482-1493.
- [58] Williams, D. B.; Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy. A textbook for Materials Science*. 2nd ed.; Springer US: Unites States, 2009.
- [59] Lee, M., *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. CRC Press: USA, 2016.
- [60] Sam Zhang, L. L., Ashok Kumar, *Materials Characterization Techniques*. CRC Press: USA, 2008.
- [61] Jaroslav Sestak, P. S., *Thermal analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials: Transformation, Crystallization, Kinetics and Thermodynamics*. Springer: Netherlands, 2013.
- [62] Beckhoff, B.; Kanngießer, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H., *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer: Germany, 2006.
- [63] Dufresne, A., *Nanocellulose*. De Gruyter: Berlin, Boston, 2013.
- [64] Wicklein, B.; Salazar-Alvarez, G., Functional hybrids based on biogenic nanofibrils and inorganic nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (18), 5469-5478.
- [65] Grishkewich, N.; Mohammed, N.; Tang, J.; Tam, K. C., Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2017**, *29* (Supplement C), 32-45.
- [66] Schütz, C., Supervisor: Bergström, L.; Salazar-Alvarez, G., Fabrication of nanocellulose-based materials : Liquid crystalline phase formation and design of inorganic–nanocellulose hybrids. Doctoral, Department of Materials and Environmental Chemistry (MMK), Stockholm University, Stockholm, **2015**.
- [67] Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (7), 3941-3994.

- [68] Benaissi, K.; Johnson, L.; Walsh, D. A.; Thielemans, W., Synthesis of platinum nanoparticles using cellulosic reducing agents. *Green Chemistry* **2010**, *12* (2), 220-222.
- [69] Diez, I.; Eronen, P.; Osterberg, M.; Linder, M. B.; Ikkala, O.; Ras, R. H. A., Functionalization of Nanofibrillated Cellulose with Silver Nanoclusters: Fluorescence and Antibacterial Activity. *Macromolecular Bioscience* **2011**, *11* (9), 1185-1191.
- [70] El-Shishtawy, R. M.; Asiri, A. M.; Abdelwahed, N. A. M.; Al-Otaibi, M. M., In situ production of silver nanoparticle on cotton fabric and its antimicrobial evaluation. *Cellulose* **2011**, *18* (1), 75-82.
- [71] Johnson, L.; Thielemans, W.; Walsh, D. A., Synthesis of carbon-supported Pt nanoparticle electrocatalysts using nanocrystalline cellulose as reducing agent. *Green Chemistry* **2011**, *13* (7), 1686-1693.
- [72] Johnston, J. H.; Nilsson, T., Nanogold and nanosilver composites with lignin-containing cellulose fibres. *Journal of Materials Science* **2012**, *47* (3), 1103-1112.
- [73] Li, Q. J.; Yao, G. D.; Zeng, X.; Jing, Z. Z.; Huo, Z. B.; Jin, F. M., Facile and Green Production of Cu from CuO Using Cellulose under Hydrothermal Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51* (7), 3129-3136.
- [74] Li, Z. G.; Friedrich, A.; Taubert, A., Gold microcrystal synthesis via reduction of HAuCl₄ by cellulose in the ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (9), 1008-1014.
- [75] Vainio, U.; Pirkkalainen, K.; Kisko, K.; Goerigk, G.; Kotelnikova, N. E.; Serimaa, R., Copper and copper oxide nanoparticles in a cellulose support studied using anomalous small-angle X-ray scattering. *European Physical Journal D* **2007**, *42* (1), 93-101.
- [76] Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H., TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **2011**, *3* (1), 71-85.
- [77] Saito, T.; Isogai, A., Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *289* (1-3), 219-225.
- [78] Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A., Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (8), 2485-2491.
- [79] Lu, H. R.; Guccini, V.; Kim, H.; Salazar-Alyarez, G.; Lindbergh, G.; Cornell, A., Effects of Different Manufacturing Processes on TEMPO-Oxidized Carboxylated Cellulose Nanofiber Performance as Binder for Flexible Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9* (43), 37712-37720.
- [80] Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S. Y., Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, *6* (4), 4676-4697.
- [81] Kong, X. K.; Zhu, H. Y.; Chen, C. L.; Huang, G. M.; Chen, Q. W., Insights into the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on catalysts. *Chemical Physics Letters* **2017**, *684*, 148-152.
- [82] Al-Kahtani, A. A.; Almuqati, T.; Alhokbany, N.; Ahamad, T.; Naushad, M.; Alshehri, S. M., A clean approach for the reduction of hazardous 4-nitrophenol using gold nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *191*, 429-435.
- [83] Esumi, K.; Isono, R.; Yoshimura, T., Preparation of PAMAM- and PPI-Metal (Silver, Platinum, and Palladium) Nanocomposites and Their Catalytic Activities for Reduction of 4-Nitrophenol. *Langmuir* **2004**, *20* (1), 237-243.
- [84] Hervés, P.; Pérez-Lorenzo, M.; Liz-Marzán, L. M.; Dzubiella, J.; Lu, Y.; Ballauff, M., Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (17), 5577-5587.

- [85] Izakovich, É. N.; Kachapina, L. M.; Shibaeva, R. P.; Khidekel, M. L., Reaction of aromatic nitro compounds with transition metal complexes. 2. Complexes of platinum(II) with aromatic nitro compounds: synthesis, properties, spectra, and structure. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* **1983**, 32 (6), 1260-1265.
- [86] Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T., Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 196 (2-3), 247-257.
- [87] Dotzauer, D. M.; Bhattacharjee, S.; Wen, Y.; Bruening, M. L., Nanoparticle-Containing Membranes for the Catalytic Reduction of Nitroaromatic Compounds. *Langmuir* **2009**, 25, 1865-1871.
- [88] Dotzauer, D. M.; Dai, J.; Sun, L.; Bruening, M. L., Catalytic Membranes Prepared Using Layer-by-Layer Adsorption of Polyelectrolyte/Metal Nanoparticle Films in Porous Supports. *Nano Letters* **2006**, 6, 2268-2272.
- [89] Gu, S. S.; Kaiser, J.; Marzun, G.; Ott, A.; Lu, Y.; Ballauff, M.; Zaccone, A.; Barcikowski, S.; Wagener, P., Ligand-free Gold Nanoparticles as a Reference Material for Kinetic Modelling of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Catalysis Letters* **2015**, 145 (5), 1105-1112.
- [90] Liang, M.; Su, R. X.; Qi, W.; Yu, Y. J.; Wang, L. B., Synthesis of well-dispersed Ag nanoparticles on eggshell membrane for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Science* **2014**, 49 (4), 1639-1647.
- [91] Liu, Y. K.; Jiang, G. H.; Li, L.; Chen, H.; Huang, Q.; Jiang, T. T.; Du, X. X.; Chen, W. X., Preparation of Au/PAN nanofibrous membranes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Science* **2015**, 50 (24), 8120-8127.
- [92] Wunder, S.; Lu, Y.; Albrecht, M.; Ballauff, M., Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring. *ACS Catalysis* **2011**, 1 (8), 908-916.
- [93] Wunder, S.; Polzer, F.; Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M., Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (19), 8814-8820.
- [94] Zhang, J.; Chen, G.; Chaker, M.; Rosei, F.; Ma, D., Gold nanoparticle decorated ceria nanotubes with significantly high catalytic activity for the reduction of nitrophenol and mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 132-133, 107-115.
- [95] Zhao, P.; Feng, X.; Huang, D.; Yang, G.; Astruc, D., Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 287, 114-136.
- [96] Gu, S.; Wunder, S.; Lu, Y.; Ballauff, M.; Fenger, R.; Rademann, K.; Jaquet, B.; Zaccone, A., Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (32), 18618-18625.
- [97] Kaushik, M.; Moores, A., Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chemistry* **2016**, 18 (3), 622-637.
- [98] Azetsu, A.; Koga, H.; Isogai, A.; Kitaoka, T., Synthesis and Catalytic Features of Hybrid Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanofibers. *Catalysts* **2011**, 1 (1), 83-96.
- [99] Eisa, W. H.; Abdelgawad, A. M.; Rojas, O. J., Solid-State Synthesis of Metal Nanoparticles Supported on Cellulose Nanocrystals and Their Catalytic Activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2018**, 6 (3), 3974-3983.

- [100] Gemeay, A. H.; Aboelfetoh, E. F.; El-Sharkawy, R. G., Immobilization of Green Synthesized Silver Nanoparticles onto Amino-Functionalized Silica and Their Application for Indigo Carmine Dye Removal. *Water Air and Soil Pollution* **2018**, *229* (1).
- [101] Koga, H.; Tokunaga, E.; Hidaka, M.; Umemura, Y.; Saito, T.; Isogai, A.; Kitaoka, T., Topochemical synthesis and catalysis of metal nanoparticles exposed on crystalline cellulose nanofibers. *Chemical Communications* **2010**, *46* (45), 8567-8569.
- [102] Wu, X. D.; Lu, C. H.; Zhou, Z. H.; Yuan, G. P.; Xiong, R.; Zhang, X. X., Green synthesis and formation mechanism of cellulose nanocrystal-supported gold nanoparticles with enhanced catalytic performance. *Environmental Science: Nano* **2014**, *1* (1), 71-79.
- [103] Yan, W.; Chen, C.; Wang, L.; Zhang, D.; Li, A. J.; Yao, Z.; Shi, L. Y., Facile and green synthesis of cellulose nanocrystal-supported gold nanoparticles with superior catalytic activity. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *140*, 66-73.
- [104] Specht, C.; Cattrall, R. W.; Spassov, T. G.; Spassova, M. I.; Kolev, S. D., Polymer inclusion membranes as substrates for controlled in-situ gold nanoparticle synthesis. *Reactive and Functional Polymers* **2018**, *130*, 81-89.
- [105] Esquivel Peña, V., Supervisor: de Gyves Marciniak, J., Producción *in situ* de nanopartículas de platino en membranas poliméricas de inclusión con aplicación en catálisis química. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, **2015**.
- [106] Munoz, J.; Bastos-Arrieta, J.; Munoz, M.; Muraviev, D.; Cespedes, F.; Baeza, M., Simple green routes for the customized preparation of sensitive carbon nanotubes/epoxy nanocomposite electrodes with functional metal nanoparticles. *RSC Advances* **2014**, *4* (84), 44517-44524.
- [107] Wang, L.; Feng, S.; Zhao, J.; Zheng, J.; Wang, Z.; Li, L.; Zhu, Z., A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups. *Applied Surface Science* **2010**, *256* (20), 6060-6064.
- [108] Kennedy, G. R.; How, M. J., The interaction of sugars with borate: an n.m.r. spectroscopic study. *Carbohydrate Research* **1973**, *28* (1), 13-19.
- [109] Kim, H.; Guccini, V.; Lu, H. R.; Salazar-Alvarez, G.; Lindbergh, G.; Cornell, A., Lithium Ion Battery Separators Based On Carboxylated Cellulose Nanofibers From Wood. *Acs Applied Energy Materials* **2019**, *2* (2), 1241-1250.
- [110] Haynes, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 93 ed.; Taylor and Francis / CRC Press: Boca Raton, 2012.
- [111] Colombo, C.; Oates, C. J.; Monhemius, A. J.; Plant, J. A., Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* **2008**, *8* (1), 91-101.
- [112] Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3a. ed.; 2005.
- [113] Allen, A. D.; Theophanides, T., Platinum (II) complexes: infrared spectra in the 300-800 cm^{-1} region. *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 1-4.
- [114] Izakovich, E. N.; Khidekel, M. L., Coordination Compounds of Transition Metals in the Chemistry of Aromatic Nitro-compounds. *Russian Chemical Reviews* **1988**, *57* (5), 419.
- [115] Battistoni, C.; Giuliani, A. M.; Paparazzo, E.; Tarli, F., Platinum Complexes of the Methyl-Esters of Dithiocarbazic Acid and 3-Phenyldithiocarbazic Acid. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**, (7), 1293-1299.
- [116] Sen, F.; Gokagac, G., Different sized platinum nanoparticles supported on carbon: An XPS study on these methanol oxidation catalysts. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (15), 5715-5720.

- [117] Dablemont, C.; Lang, P.; Mangeney, C.; Piquemal, J. Y.; Petkov, V.; Herbst, F.; Viau, G., FTIR and XPS study of Pt nanoparticle functionalization and interaction with alumina. *Langmuir* **2008**, *24* (11), 5832-5841.
- [118] Yang, D. Q.; Hennequin, B.; Sacher, E., XPS demonstration of pi-pi interaction between benzyl mercaptan and multiwalled carbon nanotubes and their use in the adhesion of Pt nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (21), 5033-5038.
- [119] Branca, C.; Frusteri, F.; Magazù, V.; Mangione, A., Characterization of Carbon Nanotubes by TEM and Infrared Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (11), 3469-3473.
- [120] Kim, U. J.; Furtado, C. A.; Liu, X.; Chen, G.; Eklund, P. C., Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (44), 15437-15445.
- [121] Lefrant, S.; Baibarac, M.; Baltog, I., Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (32), 5690-5704.
- [122] Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Kuznetsova, A.; Yates, J. T.; Liu, J.; Smalley, R. E., Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (10), 2383-2384.
- [123] Sbaili, K.; Rahmani, A.; Chadli, H.; Bantignies, J. L.; Hermet, P.; Sauvajol, J. L., Infrared Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (25), 12388-12393.
- [124] Santangelo, S.; Messina, G.; Faggio, G.; Abdul Rahim, S. H.; Milone, C., Effect of sulphuric-nitric acid mixture composition on surface chemistry and structural evolution of liquid-phase oxidised carbon nanotubes. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, *43* (10), 1432-1442.
- [125] Plieth, W. J., Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in the surface enhanced Raman scattering. *Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86* (16), 3166-3170.
- [126] Wang, L.; Feng, S. A.; Zhao, J. H.; Zheng, J. F.; Wang, Z. J.; Li, L.; Zhu, Z. P., A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups. *Applied Surface Science* **2010**, *256* (20), 6060-6064.
- [127] Alia, S. M.; Yan, Y. S.; Pivovar, B. S., Galvanic displacement as a route to highly active and durable extended surface electrocatalysts. *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4* (10), 3589-3600.
- [128] Eid, K.; Wang, H.; Wang, L., Chapter 6 - Nanoarchitectonic Metals. In *Supra-Materials Nanoarchitectonics*, Ariga, K.; Aono, M., Eds. William Andrew Publishing: 2017; pp 135-171.
- [129] Pasricha, R.; Bala, T.; Biradar, A. V.; Umbarkar, S.; Sastry, M., Synthesis of Catalytically Active Porous Platinum Nanoparticles by Transmetalation Reaction and Proposition of the Mechanism. *Small* **2009**, *5* (12), 1467-1473.
- [130] Sun, Y. G.; Mayers, B. T.; Xia, Y. N., Template-engaged replacement reaction: A one-step approach to the large-scale synthesis of metal nanostructures with hollow interiors. *Nano Letters* **2002**, *2* (5), 481-485.
- [131] Wisniewska, J.; Ziolek, M., Formation of Pt-Ag alloy on different silicas - surface properties and catalytic activity in oxidation of methanol. *RSC Advances* **2017**, *7* (16), 9534-9544.
- [132] Bastos Arrieta, J., Supervisor: Muñoz Tapia, M.; Muraviev, D. N., Bifunctional nanocomposites: surface modification of reactive matrices with functional metal nanoparticles by Intermatrix Synthesis Technique. PhD Dissertation, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, Spain, **2014**.

- [133] Biliuta, G.; Coseri, S., Cellulose: A ubiquitous platform for ecofriendly metal nanoparticles preparation. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *383*, 155-173.
- [134] de Souza, T. A. J.; Souza, L. R. R.; Franchi, L. P., Silver nanoparticles: An integrated view of green synthesis methods, transformation in the environment, and toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2019**, *171*, 691-700.
- [135] Irvani, S., Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry* **2011**, *13* (10), 2638-2650.
- [136] Kim, H. S.; Seo, Y. S.; Kim, K.; Han, J. W.; Park, Y.; Cho, S., Concentration Effect of Reducing Agents on Green Synthesis of Gold Nanoparticles: Size, Morphology, and Growth Mechanism. *Nanoscale Research Letters* **2016**, *11*.
- [137] Patil, M. P.; Kim, G. D., Eco-friendly approach for nanoparticles synthesis and mechanism behind antibacterial activity of silver and anticancer activity of gold nanoparticles. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2017**, *101* (1), 79-92.
- [138] Jing, H.; Wang, H., Structural Evolution of Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles through Controlled Galvanic Replacement: Effects of Mild Reducing Agents. *Chemistry of Materials* **2015**, *27* (6), 2172-2180.
- [139] Zhang, X.; Zhang, G. Y.; Zhang, B. D.; Su, Z. H., Synthesis of Hollow Ag-Au Bimetallic Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **2013**, *29* (22), 6722-6727.
- [140] Goodwin, J. G.; Kim, S.; Rhodes, W. D., Turnover frequencies in metal catalysis: Meanings, functionalities and relationships. In *Catalysis: Volume 17*, Spivey, J. J.; Roberts, G. W., Eds. The Royal Society of Chemistry: 2004; Vol. 17, pp 320-348.
- [141] Wicklein, B.; Kocjan, D.; Carosio, F.; Camino, G.; Bergstrom, L., Tuning the Nanocellulose-Borate Interaction To Achieve Highly Flame Retardant Hybrid Materials. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (7), 1985-1989.
- [142] Geng, S.; Shah, F. U.; Liu, P.; Antzutkin, O. N.; Oksman, K., Plasticizing and crosslinking effects of borate additives on the structure and properties of poly(vinyl acetate). *RSC Advances* **2017**, *7* (13), 7483-7491.
- [143] Miyazaki, Y.; Yoshimura, K.; Miura, Y.; Sakashita, H.; Ishimaru, K., B-11 NMR investigation of the complexation behavior of borate with polysaccharides in aqueous solution. *Polyhedron* **2003**, *22* (6), 909-916.
- [144] Van Duin, M.; Peters, J. A.; Kieboom, A. P. G.; Van Bekkum, H., Studies on borate esters II: Structure and stability of borate esters of polyhydroxycarboxylates and related polyols in aqueous alkaline media as studied by ¹¹B NMR. *Tetrahedron* **1985**, *41* (16), 3411-3421.
- [145] DeFrancesco, H.; Dudley, J.; Coca, A., Boron Chemistry: An Overview. In *Boron Reagents in Synthesis*, American Chemical Society: 2016; Vol. 1236, pp 1-25.
- [146] Peigney, A.; Laurent, C.; Flahaut, E.; Bacsa, R. R.; Rousset, A., Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* **2001**, *39* (4), 507-514.
- [147] Spence, K. L.; Venditti, R. A.; Rojas, O. J.; Habibi, Y.; Pawlak, J. J., The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose* **2010**, *17* (4), 835-848.
- [148] Esquivel-Peña, V.; Bastos-Arrieta, J.; Muñoz, M.; Mora-Tamez, L.; Munguía-Acevedo, N. M.; Ocampo, A. L.; de Gyves, J., Metal nanoparticle-carbon nanotubes hybrid catalysts immobilized in a polymeric membrane for the reduction of 4-nitrophenol. *SN Applied Sciences* **2019**, *1* (4), 347.

ANEXO 1

PRUEBA DE HIPÓTESIS PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL CONTENIDO DE FASE METÁLICA EN MWCNT

Para determinar si los resultados obtenidos de la cuantificación del contenido de fase metálica en los catalizadores soportados en MWCNT (Tabla 4) eran diferentes en función de la técnica analítica empleada (TGA o FAAS) se realizó una prueba de hipótesis t de Student para datos pareados. Los valores que intervienen son las diferencias entre los pares de datos (los valores por ambas técnicas, X_d). La hipótesis nula es que las diferencias tienen una media igual a cero y la hipótesis alterna es que la media es diferente de cero. Por lo tanto la prueba a realizar es de 2 colas.

$$\overline{X_d} = 0.083 \quad s = 3.007 \quad n = 12$$

Para realizar la prueba de hipótesis se obtiene el estadístico t° como lo indica la Ecuación 14 y se compara con el valor de referencia (t_c) de $n-1$ grados de libertad para el 95% de confianza.

Ecuación 14:
$$t^\circ = \frac{(\overline{X_d})\sqrt{n}}{s}$$

Como el valor absoluto de t° (0.87) es menor que el valor de t_c (2.20), se acepta la hipótesis nula, por consiguiente no hay diferencia estadísticamente significativa entre los valores obtenidos por cada una de las técnicas empleadas (TGA y FAAS)

ANEXO 2

ARTÍCULOS PUBLICADOS



Metal nanoparticle–carbon nanotubes hybrid catalysts immobilized in a polymeric membrane for the reduction of 4-nitrophenol

Vicente Esquivel-Peña¹ · Julio Bastos-Arrieta² · María Muñoz² · Lucia Mora-Tamez¹ · Nadia M. Munguía-Acevedo¹ · Ana Lilia Ocampo¹ · Josefina de Gyves¹

© Springer Nature Switzerland AG 2019

Abstract

In this work, the synthesis of silver and copper nanoparticles and bimetallic silver–platinum and copper–platinum nanoparticles, in previously functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNT), was carried out using the intermatrix synthesis for the charge of the first metal, and a galvanic replacement for the deposition of a second metal to form the bimetallic NPs. Well-controlled small size NPs were obtained as demonstrated by TEM, with a homogeneous distribution and mean particle diameters of ca. 2.9 nm. The hybrid MNPs/MWCNTs catalysts were characterized by FTIR, TEM and XPS. The metal content was determined by TGA and validated via FAAS. Thereupon, the metal–MWCNTs hybrid catalysts were incorporated into a polymeric membrane (PM) and characterized by SEM. The effects of the hybrid catalyst–polymeric support interactions and the role of the MNPs/MWCNTs/PM materials as heterogeneous catalysts were evaluated from the catalytic performance on the reduction of 4-nitrophenol as a model reaction. An apparent rate constant normalized by the metal content of $1706.7 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ was achieved for the best system (Ag–PtNPs/MWCNTs/PMR) along with a decrease in the percentage of conversion from 95% (first cycle) to 80% (third cycle). Results indicated that the catalytic activity depends mainly on the MNPs size and the metal content in the catalyst. The catalytic activity of the MNPs/MWCNTs was only 3 times higher than for the MNPs/MWCNTs/PMs catalysts, with the former presenting the advantage of being easily recovered from the reaction medium, thus, demonstrating the capability to perform an efficient and sustainable process.

Keywords Multi-walled carbon nanotubes · Mono and bimetallic nanoparticles · Polymeric membranes · Hybrid catalyst · Heterogeneous catalysis · 4-Nitrophenol reduction

1 Introduction

The unique properties that metal and metal oxide nanoparticles (MNPs, MONPs) exhibit regarding chemical reactivity and magnetic activity combined with the specific properties of carbon materials have led to enormous attention towards these hybrid materials and contributed to them arousing interest in many applications, particularly in energy storage, electronics and heterogeneous catalysis [1]. Aggregation into larger particles or particle arrays is known to be one of the most common features

of MNPs leading to a loss of catalytic activity and stability. Therefore, protective ligands, surfactants and polymers are frequently used as stabilizers or supports to avoid aggregation.

In catalysis, clear examples of polymers [2] used as supports are carbon materials as well as diverse carbon nanostructures such as nanocoils [3, 4], nanofibers [3, 5] and nanotubes [3, 6–8]. Some of their main advantages are as follows: their chemical, mechanical and thermal resistance; the possibility of controlling their porosity and surface chemistry to a certain degree; and their electronic

✉ Josefina de Gyves, degyves@unam.mx | ¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad de México, México. ²Department of Chemistry, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Cerdanyola del Vallés, Barcelona, Spain.



properties. Particularly, for the study of liquid-phase reactions, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) are the most promising due to their high external surface area and mesoporosity [1]. Furthermore, it has been demonstrated that the catalytic process improves as the size of the catalyst decreases, with the optimum surface areas being those obtained with particle sizes between 1 and 10 nm. Independent of the various methods that have been reported for MNP production, the most widely used metals in catalysis are noble metals, and although the amount of metal used in a catalytic reaction has diminished, the high costs still represent a major limitation for industrial applications. Nowadays, interesting advantages are reported to be obtained with the development of bimetallic NPs, where the use of less expensive metals, such as copper, titanium, iron, nickel and cobalt [9–13], allow the enhancement of the electrocatalytic activity as well as several other reactivities (optical, electronic, magnetic).

Concerning the preparation of MNP/carbon nanotube (CNT)-supported catalysts, several methods such as incipient wetness impregnation, ion-exchange, organometallic grafting, electron beam evaporation and deposition/precipitation have been used [14–16]. To increase the potential applications of CNTs, several strategies have been implemented such as pretreatment procedures to achieve optimal interaction between the support and the catalyst precursor as well as their incorporation into polymeric membranes with or without pretreatment. In this manner, with regards to the first approach, oxidative treatments with HNO_3 and $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ have been applied to introduce oxygenated functionalities, mainly carboxylic, nitro and sulfonic groups, in the walls of the CNTs [17–19]. With respect to the second approach, the incorporation of CNTs into several polymers has been reported [8, 20–23].

In spite of the many advantages presented in the heterogeneous catalysis with the NPs–CNTs, an important challenge is the recovery of the supported catalyst from liquid reaction media to reduce the environmental impact and to increase its reuse without a loss in reactivity. To overcome these issues, in this work, first MWCNTs were oxidized using HNO_3 and a $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ mixture, and subsequently, silver, and copper MNPs were incorporated into the oxidized MWCNTs using the intermatrix synthesis (IMS) technique reported by Bastos-Arrieta et al. [24]. Briefly, this technique includes two steps: (1) loading the functional groups with the MNP precursor via ion exchange, for example, a metal salt or metal complex ions, and (2) formation of MNPs by chemical reduction of the metal precursor. Additionally, due to the dramatic decrease of the redox potential on the nanometer scale for several metals, it has been possible to oxidize some superficial atoms of the MNPs by another metal such as gold or platinum by a procedure known as galvanic displacement [10, 25, 26].

Using this procedure and controlling the amount of displaced metal, it was feasible to form bimetallic NPs (Cu–Pt and Ag–Pt). Once the MNPs/MWCNTs were obtained, they were loaded into a polymeric membrane (PM) containing cellulose triacetate as a polymeric support and 2-nitrophenyloctyl ether as plasticizer. MWCNTs (pristine, functionalized and loaded with MNPs) were characterized by FTIR, TGA, TEM, elemental analysis, and acid base titration as well as XPS for select samples. PMs were characterized by SEM. The catalytic activity of the loaded PMs was tested in a model reaction, namely, the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol with NaBH_4 in aqueous medium.

2 Experimental

2.1 Materials

All chemicals were of the highest grade available and used as received without further purification. Raw MWCNTs were provided by SES Research (carbon purity > 95%, OD 10–30 nm; length 5–15 μm). Metal nanoparticles were synthesized using the inorganic salts $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (Sigma Aldrich, 98%), AuCl_3 (Sigma Aldrich, > 99%), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker, > 99.97%) and AgNO_3 (Baker and Adamson > 99.98%). Other reagents such as NaOH (Sigma Aldrich, > 97%), HNO_3 (J.T. Baker, 63%), HCl (Sigma Aldrich, 37%), H_2O_2 (J.T. Baker, 30%) and H_2SO_4 (J.T. Baker, 96%) were used. For the preparation of the polymeric support, cellulose triacetate (CTA, Sigma Aldrich), 2-nitrophenyloctyl ether (NPOE, Sigma Aldrich, 99%) and dichloromethane (CH_2Cl_2 , J.T. Baker, 99%) were employed. Dissolutions were prepared using deionized water from a Milli-Q system (resistivity 18.2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$).

2.2 Functionalization of MWCNTs with HNO_3 (oxidation 1)

MWCNTs (100 mg) were weighed with precision, introduced into an Erlenmeyer flask together with 50 mL of concentrated HNO_3 and sonicated for 2 h. The suspension was then centrifuged at 3500 rpm for 5 min. The MWCNTs were separated and washed thoroughly with deionized water until a neutral pH was achieved [24]. Finally, MWCNTs were dried in a vacuum drying chamber (Binder mod VDL23) at 60 $^\circ\text{C}$ for 48 h and characterized by FTIR, elemental analysis and acid–base titration.

2.3 Functionalization of MWCNTs with a mixture of HNO_3 and H_2SO_4 (oxidation 2)

The procedure reported by Wang et al. [19] was used with modifications. Approximately 1.00 g of MWCNTs was weighed and transferred to a volumetric flask, where

60 mL of a mixture of H_2SO_4 and HNO_3 in a 10:9 volume ratio was added very slowly while kept under sonication. At the end of the addition, the acidic mixture was heated at 60 °C for 90 min under constant magnetic agitation. Then, 1200 mL of deionized water was added to stop the reaction, and the resulting suspension was filtered using a Whatman® cellulose filter paper grade 5 (2.5 µm pore size). The solid was washed with deionized water until neutral pH was achieved, dried under vacuum at 60 °C for 24 h and characterized by FTIR, elemental analysis and acid–base titration.

2.4 Synthesis of MNPs in MWCNTs

Functionalized MWCNTs (100 mg) were immersed in a solution of the respective metal salt and ultrasonicated for 2 h. For Ag and Cu, 20 mL of 10 mmol L⁻¹ AgNO_3 and CuSO_4 were used, respectively, and for Pt, 10 mL of 5 mmol L⁻¹ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ was used. Four cycles of washing/centrifugation with deionized water were performed to eliminate the excess metal salt. To reduce the metal fixed in the MWCNTs, 50 mL of a 0.05 mol L⁻¹ solution of sodium borohydride was added to 100 mg and agitated with a magnetic stirrer for 2 h; the excess borohydride was allowed to be consumed overnight. Then, several cycles of washing/centrifugation with deionized water were carried out until a neutral pH was achieved. Finally, MNPs–MWCNTs were dried at 60 °C for 48 h and characterized by TEM, TGA and XPS.

2.5 Synthesis of bimetallic nanoparticles (BNPs) in MWCNTs

MWCNTs (50 mg) loaded with Ag or Cu NPs were added to 10 mL of deionized water and ultrasonicated for 1 h, after which 5 mL of a 5 mmol L⁻¹ solution of Pt(II) was added dropwise, ultrasonicated for 2 h, and subjected to 4 cycles of washing/centrifugation with deionized water to eliminate the excess of metal. Finally, BNPs/MWCNTs were dried at 60 °C for 48 h and characterized by TEM as well as XPS for select samples.

2.6 Preparation of membranes loaded with MNPs/ MWCNTs

Membranes were prepared by the wet phase inversion method with 70 ± 1% CTA as the base polymer, 28 ± 0.5% w/w NPOE as the plasticizer and different amounts (1, 3 and 5 mg) of functionalized MWCNTs or MWCNTs loaded with MNPs (Cu, Ag, Pt, Cu–Pt or Ag–Pt). The components were dissolved in 10 mL of dichloromethane at room temperature until complete dissolution of CTA by magnetic stirring for approximately 2 h. After this time-period, the mixture was placed in a Petri glass dish (5 cm diameter),

and the solvent was evaporated overnight. The membranes were simply peeled off the Petri dish.

2.7 Nitrophenol reduction

Membranes were introduced into 10 mL of a 0.05 mmol L⁻¹ 4-nitrophenol solution, and 1 mL of 0.22 M sodium borohydride was added. The sample was mechanically agitated in a shaker (Burrell mod 75) throughout the entire time of the experiment. At certain time intervals, aliquots were taken. After measuring the absorbance, the samples were returned to the original solution to keep the volume constant. At the end of the experiment, the membranes were recovered from the reaction vessel, washed with deionized water, and dried. The catalytic cycles were repeated 3 times.

2.8 Material characterization

2.8.1 MWCNTs

Pristine and functionalized MWCNTs were characterized by FTIR, elemental analyses and acid–base titration. Infra-red spectra of samples were obtained with a Perkin-Elmer Spectrum GX FTIR spectrometer, for which MWCNTs were mixed with KBr to form a pellet with a mechanic press. The spectrum was acquired in the transmission mode with 128 scans. A Perkin Elmer 2400 elemental analyzer was used to obtain the carbon/nitrogen molar ratio in MWCNT samples. The analyses were based on the Pregl–Dumas technique [27] using a furnace combustion temperature of 1100 °C and thermal conductivity detection. Furthermore, to indirectly determine the amount of carboxylic acid groups present on the surface of the MWCNTs, the ion exchange capacity was obtained. Approximately 0.04 g of the MWCNTs (pristine, after oxidations 1 and 2) were introduced into 10 mL of deionized water, previously boiled, and sonicated for 30 min to eliminate the CO_2 adsorbed in the MWCNTs, after which nitrogen was bubbled into the suspension for 10 min. A 10 mmol L⁻¹ NaOH aqueous solution (10 mL, previously standardized) was added and sonicated for 2 h. The suspension was filtered, and the filtrate was titrated with a 10 mmol L⁻¹ HCl solution (previously standardized). All the analyses were performed on a duplicate basis.

2.8.2 MNPs/MWCNTs

First, the amount of metal fixed on the functionalized MWCNTs was determined by two analytical methods, FAAS and TG. For the former, 10 mg was introduced into 10 mL of concentrated nitric acid or aqua regia for samples containing Pt. The suspension was agitated and heated

at 80 °C until dryness, and then, 2 mL of H₂O₂ was added for the complete oxidation of the metals. The suspension was again agitated and heated until approximately 90% of the original volume was eliminated. Deionized water was added, and the suspension was filtered in hot water. After several washings of the filter paper, the solution was made up to a volume of 25 mL with 2% (v/v) HNO₃. A Perkin Elmer 3100 FAA spectrometer was used for the determination of the metal content in the MWCNTs according to the conditions established by the manufacturer, using a standard addition method. Thermogravimetric analyses were performed on a TA Instruments Q50 instrument. Samples consisting of 10 mg of MNPs/MWCNTs were heated from 20 to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min and analyzed under an air flow. The total metal content was obtained from the residue at 800 °C.

Additionally, characterization of the material was carried out using TEM and XPS. TEM images were obtained with a JEOL JEM-2010 microscope at an acceleration voltage of 200 kV. For sample preparation, approximately 1 mg was dispersed in 5 mL of acetone in an ultrasonic bath for 10 min, and one drop of the dispersion was placed on the grid and allowed to dry before TEM analysis. XPS experiments were performed with a JEOL JPS-9200 spectrometer by using monochromatic Mg K_α radiation with an energy of 1253.6 eV at 200 W. Dried samples were mounted on carbon tape over paper. Core-level binding energies were determined by using the C 1s peak at 284.8 eV as the charge [28]. Deconvolution and literature were used to assign the peaks.

2.8.3 MNPs/MWCNTs/PMs

SEM images of membranes loaded with MNPs/MWCNTs were obtained on a Zeiss Merlin FE-SEM instrument at an acceleration voltage of 1.0 kV. To obtain cross-sectional images, the membranes (pristine, with MWCNTs and with MNPs/MWCNTs) were frozen with liquid nitrogen and cut, after which the samples were placed over carbon tape and introduced into the microscope.

3 Results and discussion

3.1 MWCNTs

In Fig. 1, the IR spectra of the pristine (MWCNT_p) and oxidized (MWCNT_{ox1} and MWCNT_{ox2}) carbon nanotubes are shown. The peak at approximately 3440 cm⁻¹ is attributed to the elongation of the O–H present in the carboxylic groups as well as in water; at 1532 cm⁻¹, the torsion band of the O–H bond is observed. The signal at 1641 cm⁻¹ corresponds to the elongation of the C=C double bond.

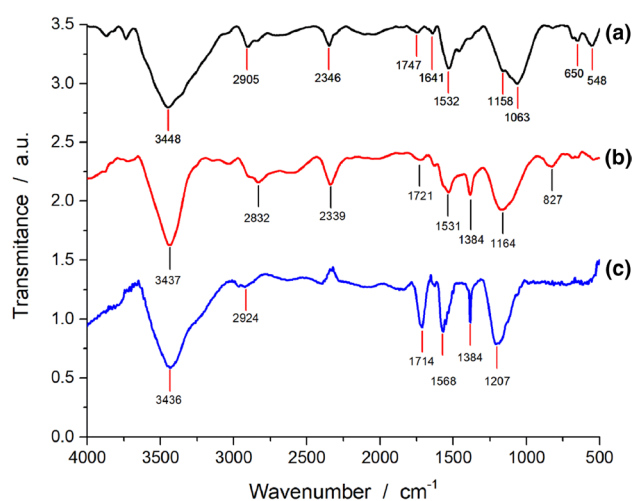


Fig. 1 IR spectra of MWCNT_p (a), MWCNT_{ox1} (b), and MWCNT_{ox2} (c)

The bands that appear at approximately 2832–2905 cm⁻¹, 1721 cm⁻¹ and 1164 cm⁻¹ are due to the elongation of the aliphatic C–H groups, carboxylic C=O groups and C–O groups, respectively [29–33]. The intense signal observed at approximately 2340 cm⁻¹ is commonly related to CO₂ that may be adsorbed in the material. This group of signals confirms the presence of oxygenated groups in the MWCNTs. Additionally, signals corresponding to the symmetric and asymmetric elongations of the nitro (–NO₂) groups are observed at 1384 and 1531 cm⁻¹; respectively. However, both signals only appear together in the MWCNT_{ox1} and MWCNT_{ox2} spectra, thus, corroborating that the MWCNT_p sample does not contain nitro groups. A small signal at approximately 1747 cm⁻¹ in the MWCNT_p is observed, which slightly increases its intensity for the MWCNT_{ox1}; while for the MWCNT_{ox2}, the signal is much more intense. This signal corresponds to carbonyl groups, as in carboxylic acids, which can be used for the cationic ion exchange with metals and their subsequent reduction and formation of MNPs in the MWCNTs.

Elemental analyses were carried out on the same samples to determine the nitrogen content, which could originate from amines, amides and nitro groups, with the latter being the only group possible to identify in the IR spectra. For MWCNT_p, MWCNT_{ox1} and MWCNT_{ox2}, C/N molar ratios of 259.3 ± 42.5, 214.1 ± 29.9 and 119.2 ± 33.7, respectively, were found. These analyses were carried out on a quadruplicate basis. As the ratio of carbon/nitrogen diminishes, the amount of nitrogen found in the MWCNTs increases. Thus, the amount of nitrogen in the MWCNTs follows the order MWCNT_{ox2} > MWCNT_{ox1} > MWCNT_p, and the same trend is observed in the IR spectra.

With respect to the ion exchange capacity of the three samples of MWCNTs, the results are shown in Table 1.

Table 1 Ion exchange capacity values for the MWCNT_p, MWCNT_{ox1} and MWCNT_{ox2} samples

Nanotube	Ion exchange capacity (meq g ⁻¹)
MWCNT _p	0.201 ± 0.012
MWCNT _{ox1}	1.073 ± 0.035
MWCNT _{ox2}	21.15 ± 0.29

These values indicate that as the strength of the oxidative procedure increases, higher ion exchange capacity values are obtained. This observation correlates well with the results obtained by FTIR, where a higher content of carbonyl groups was observed in the MWCNT_{ox2} sample.

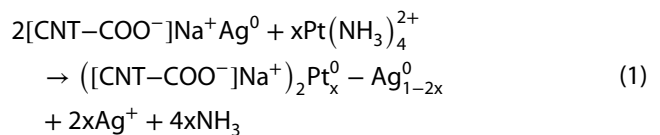
The characterization of the MWCNTs by TEM indicated the morphological changes that occur as a consequence of the functionalization procedure used. It is well known that oxidation of MWCNTs not only permits their functionalization, but also aids in their purification and surface cleaning. In the images of pristine MWCNTs shown in Fig. 2a, b, deposits of graphite (regions indicated with black arrows) were observed, probably originating from the synthetic method of the MWCNTs. In Fig. 2c, d, these layers of graphite are not observed; however, the oxidative treatments degraded the outer walls of the MWCNTs (sites indicated by the red arrows). It has been reported that oxidants, such as nitric acid, react with the defects found in the MWCNTs originating the degradation of the walls or opening the

edges of fullerenes [34]. Consequently, when functionalizing the MWCNTs, a balance between increasing the functionalization and conserving the integrity of the NTs must be taken into account.

3.2 Synthesis of bimetallic nanoparticles

According to Plieth [26] and Aherne et al. [35], for the formation of Cu and Ag bimetallic nanoparticles in the presence of Pt, a galvanic displacement takes place. On a nanometer scale, the reduction potentials of Ag and Cu diminish in such a way that platinum salt is capable of oxidizing these metals. At the expense of the superficial atoms, Ag or Cu, it is possible to form bimetallic NPs or even to displace all of the original metal, forming only NPs of the noble metal used.

The synthesis of Cu–Pt and Ag–Pt bimetallic particles was realized on the previously obtained functionalized MWCNTs using the procedure described above. As an example, the galvanic displacement is represented in reaction (1) for the Pt–Ag NPs.



TEM images of the MWCNTs show the formation of MNPs on the surface. In Fig. 3, images for select samples

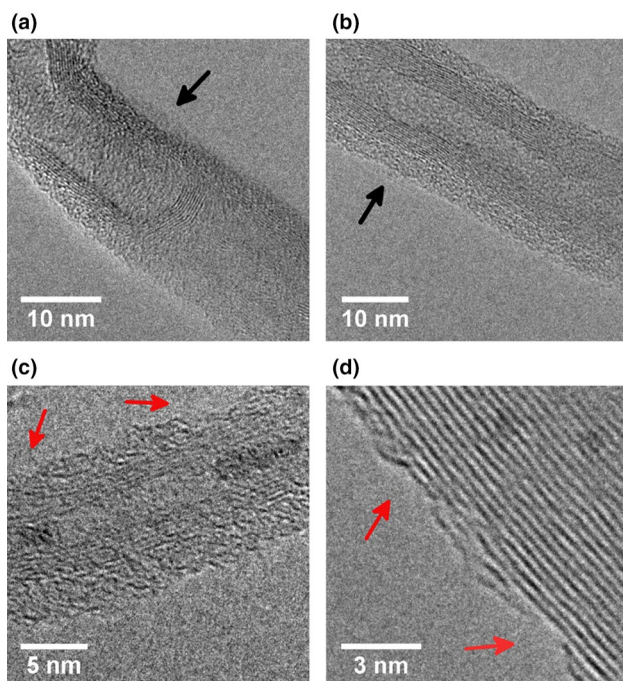


Fig. 2 TEM images for MWCNT_p (a, b), MWCNT_{ox1} (c), and MWCNT_{ox2} (d)

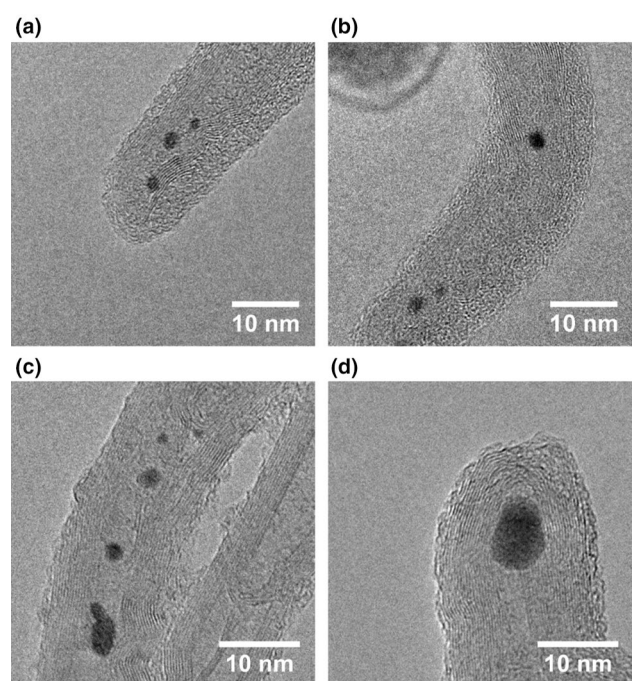


Fig. 3 HR-TEM images of AgNPs/MWCNTs_{ox2} (a, b); Ag–Pt NPs/MWCNTs_{ox2} (c, d)

are presented. It is possible to observe MWCNTs with and without MNPs on the surface (Fig. 1d) as a consequence of the mild oxidation conditions for MWCNTs compared with those used in other works [19]. The mean diameter for all the nanoparticles obtained is given in Table 2. The size of the Ag–Pt NPs is slightly larger than for the AgNPs (Fig. 4). The same trend was observed in the case of the Cu–PtNPs and CuNPs, but the difference is more significant. These results may be explained on the basis of the atomic radii of Ag and Cu and the stoichiometry of the displacement reactions by platinum. However, it has been reported that galvanic displacement tends to produce hollow, porous, or multicrystalline structures when a Pt(II) salt is used as a metallic precursor [36–39]. To clarify these observations further studies must be carried out. It is also important to note the difference between the MNPs obtained by the intermatrix synthesis and the MNPs inherently present in the MWCNTs due to the traces of the metal catalyst used in their fabrication, which usually appear inside the NTs (Fig. 2c).

Table 3 shows the results of the metal contents determined in the selected samples of MWCNTs containing NPs and BNPs by TGA and FAAS after acid digestion. Similar results were obtained with both techniques which corroborate the accuracy of these values. As can be seen the metal content in the samples prepared by the oxidation 2 procedure is always higher than the corresponding samples obtained by oxidation 1.

In the XPS spectrum of the Ag–Pt NPs/MWCNTs_{ox2} sample (Fig. 5), only the signal corresponding to Pt⁰ is observed; the maximum of the 4f_{7/2} band is localized at 71.4 eV. Deconvolution of the signal was performed assuming a 3.3 eV separation, which is characteristic for Pt, and an area ratio of 3:4 between the 4f_{5/2} and 4f_{7/2} levels. The positive displacement in the binding energy is due to a decrease of the electronic density of the Pt atoms because of their interaction with a more electronegative species. Wisniewska and Ziolk described the interaction between Pt and Ag in metal alloys of these elements and reported a displacement of the spectral band of the 4f_{7/2}

level to 71.6 eV [40], which is very close to the experimental value obtained for the Ag–Pt NPs/MWCNTs_{ox2} sample. Thus, it is concluded that the signal is due to Pt⁰–Ag⁰ alloy, indicating the displacement of Ag atoms by Pt and the formation of the bimetallic NPs in the MWCNTs.

3.3 MNPs/MWCNTs/PMs

The amounts used for the preparation of the polymeric membranes with CTA are given in the experimental section. Although three different amounts of MNPs/MWCNTs were used to study the effect of concentration on the loading into the CTA polymer, the best results were obtained for the 5 mg catalyst loading.

To indicate the morphological changes of MNPs/MWCNTs/PMs, both the flat face and cross-section of the membranes were analyzed by SEM. The blank membranes present a smooth and defect-free structure in the cross-section and the flat face on the Petri dish side. However, microvoids appear in the cavities and are probably formed as consequence of the method used to prepare the membranes, wet phase inversion, since the formation of bubbles during the solvent evaporation is possible. After the incorporation of the MWCNTs into the membrane, the cross-section and the air contact face exhibit a highly porous structure with a very thin compact porous matrix, with a mean pore size of 208 ± 73 nm in the cross section, as measured by SEM. The same morphology was observed for all membranes with MNPs/MWCNTs. Figure 6 shows comparative images of several membranes. In heterogeneous catalysis, porosity is important to facilitate the access of the reactants to the MNP surface. Furthermore, these observations agree with previous studies, where it has been reported that the incorporation of AgNPs promoted an increase of the porosity and roughness of the materials obtained by ion exchange [41].

3.4 Application: catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol

The catalytic activities of the obtained materials were determined using the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol with an aqueous NaBH₄ solution as a model reaction. This reaction serves as an almost ideal model to test the catalytic activity of the materials since it does not take place in the absence of a catalyst. It is well-known that under conditions of an excess of NaBH₄, to maintain its concentration practically constant throughout the experiment, the reaction follows pseudo-first order kinetics. The most frequently used catalysts are based on gold or platinum [2, 8, 42–46].

Table 2 Mean particle size for MNPs/MWCNTs catalyst

Sample	Size (nm)
AgNPs/MWCNTs _{ox1}	2.2 ± 1.3
Ag–Pt NPs/MWCNTs _{ox1}	2.9 ± 1.5
CuNPs/MWCNTs _{ox1}	2.9 ± 1.1
Cu–Pt NPs/MWCNTs _{ox1}	5.2 ± 2.9
AgNPs/MWCNTs _{ox2}	2.3 ± 1.1
Ag–Pt NPs/MWCNTs _{ox2}	2.7 ± 1.2
CuNPs/MWCNTs _{ox2}	2.1 ± 1.2
Cu–Pt NPs/MWCNTs _{ox2}	3.3 ± 2.2

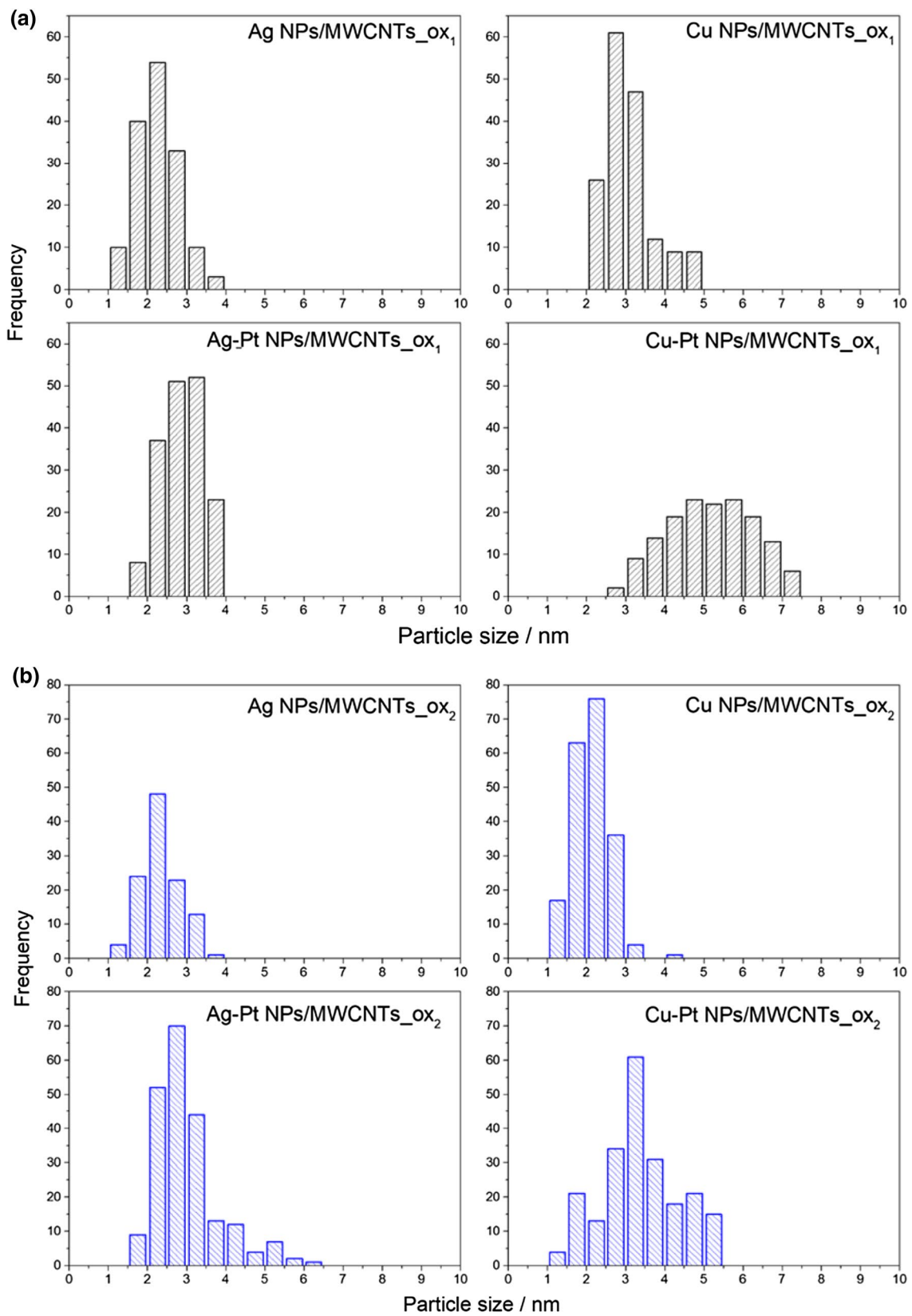


Fig. 4 Particle size distribution for MNPs/MWCNTs with **a** oxidation 1, and **b** oxidation 2

Table 3 Metal contents in mono and bimetallic NPs/MWCNTs. Results are expressed in mg of metal/g of material obtained

Sample	TGA			FAAS		
	C _{Ag} (mg g ⁻¹)	C _{Cu} (mg g ⁻¹)	C _{Pt} (mg g ⁻¹)	C _{Ag} (mg g ⁻¹)	C _{Cu} (mg g ⁻¹)	C _{Pt} (mg g ⁻¹)
AgNPs/MWCNTs _{ox1}	12.1	N.D.	N.D.	10.6	N.D.	N.D.
Ag–Pt NPs/MWCNTs _{ox1}	5.2	N.D.	6.4	6.7	N.D.	7.9
CuNPs/MWCNTs _{ox1}	N.D.	10.2	N.D.	N.D.	9.4	N.D.
Cu–Pt NPs/MWCNTs _{ox1}	N.D.	7.3	5.0	N.D.	6.8	4.1
AgNPs/MWCNTs _{ox2}	40.8	N.D.	N.D.	37.9	N.D.	N.D.
Ag–Pt NPs/MWCNTs _{ox2}	27.3	N.D.	21.1	26.6	N.D.	22.2
CuNPs/MWCNTs _{ox2}	N.D.	10.3	N.D.	N.D.	9.3	N.D.
Cu–Pt NPs/MWCNTs _{ox2}	N.D.	13.7	7.5	N.D.	16.5	9.9

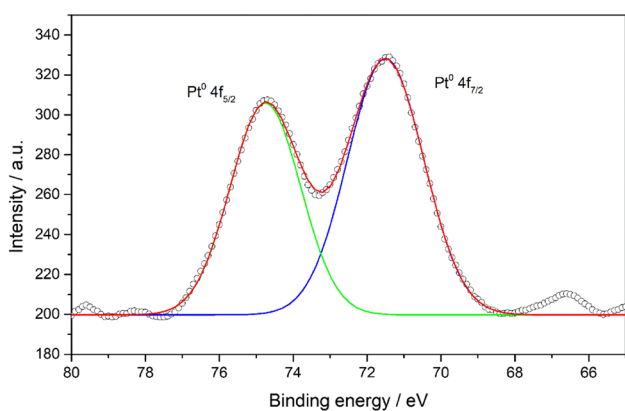


Fig. 5 Photoelectronic spectrum of the Pt region for the Ag–Pt NPs/MWCNTs_{ox2} sample showing the signals of the Pt–Ag interaction at 71.4 and 74.7 eV for the 4f_{7/2} and 4f_{5/2} levels, respectively. The circles represent the experimental data, and the continuous lines represent the adjustment to the theoretical model

It was observed that neither the blank membrane nor the membrane containing the MWCNTs catalyze the reduction of 4-nitrophenol. Thus, it can be concluded that the catalytic activity is due to the presence of the MNPs.

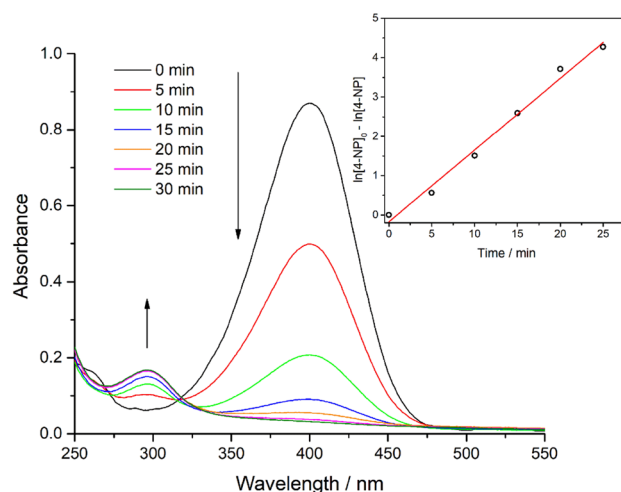


Fig. 7 Catalytic reduction of 10 mL of 5 mmol L⁻¹ 4-nitrophenol with 0.02 mol L⁻¹ NaBH₄ using 5 mg of Ag–Pt NPs/MWCNTs_{ox2}

The catalytic tests were carried out as indicated in the experimental section. The progress of the reaction was monitored by UV–Vis spectroscopy. The aqueous solution of 4-nitrophenol presents a light-yellow color in

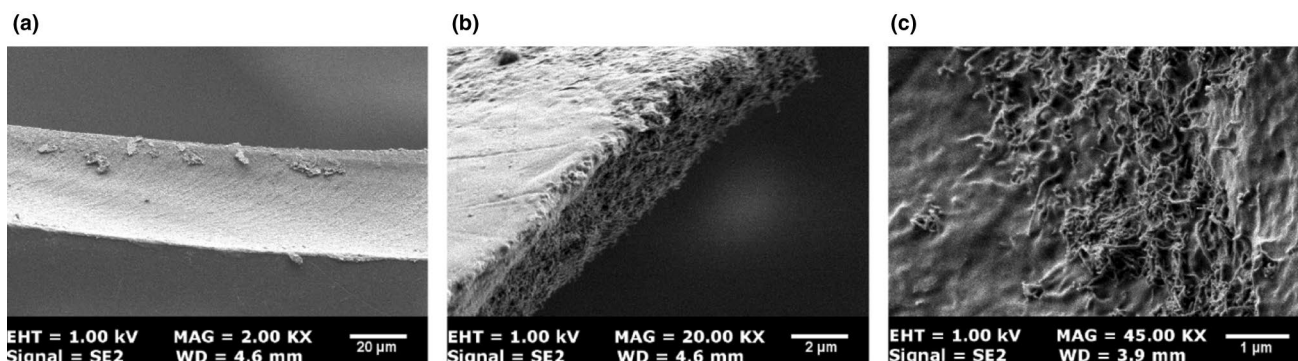


Fig. 6 SEM images of the **a** cross section of blank membrane; **b** cross section of the membrane loaded with MWCNTs; **c** air contact face of Ag–Pt/MWCNTs/PM

Table 4 Apparent rate constants normalized by the amount of metal for the MNPs/MWCNTs/PMs and MNPs/MWCNTs catalysts in the polymeric membranes

MNPs/MWCNTs/PMs	Normalized rate constant ($s^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
AgNPs/MWCNTs _{ox1}	228.2 ± 5.4
Ag-Pt NPs/MWCNTs _{ox1}	1232.5 ± 16.6
CuNPs/MWCNTs _{ox1}	113.4 ± 18.7
Cu-Pt NPs/MWCNTs _{ox1}	939.3 ± 8.4
AgNPs/MWCNTs _{ox2}	617.2 ± 12.3
Ag-Pt NPs/MWCNTs _{ox2}	1706.7 ± 21.4
CuNPs/MWCNTs _{ox2}	342.1 ± 4.8
Cu-Pt NPs/MWCNTs _{ox2}	1148.4 ± 25.8
MNPs/MWCNTs	Normalized rate constant ($s^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
Ag-Pt NPs/MWCNTs _{ox2}	6021.8 ± 25.8
Cu-Pt NPs/MWCNTs _{ox2}	3734.5 ± 19.8

acidic media ($pK_a = 7.15$) [47]. At higher pH values, the 4-nitrophenolate ion exhibits a strong yellow color with an absorption band at 400 nm, while 4-aminophenol is colorless and presents an absorption band at 305 nm [44].

In Fig. 7, the results of the catalytic evaluation of the Ag-Pt NPs/MWCNTs_{ox2} system are shown. The catalytic activity of the MNPs/MWCNTs was only approximately 3 times higher than for the MNPs/MWCNTs/PMs catalysts (Table 4) indicating that it is not substantially affected after the inclusion into the membrane. Overall results indicate that the catalytic activity of the studied systems depends mainly on the MNPs size and the metal content. While the size of the NPs is determined by the intermatrix synthesis

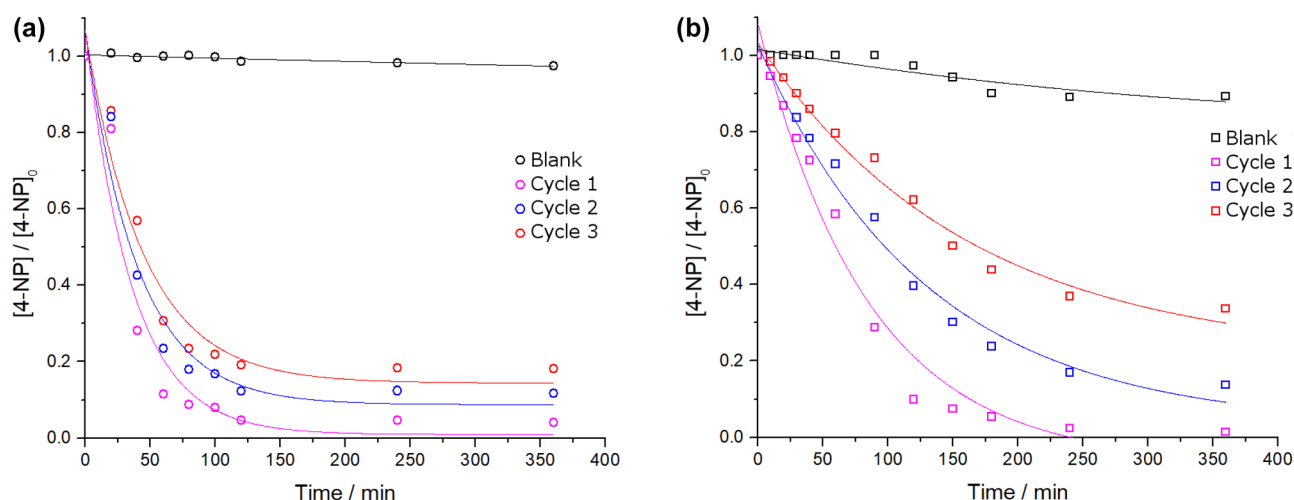
Table 5 Comparative literature data of the rate constants for the reduction of 4-nitrophenol

Catalyst system	Rate constant (s^{-1})	References
PdNPs/SPES-C	0.0132	[42]
CNFs/AgNPs	0.0062	[48]
Au@PZS@CNTs	0.0018	[8]
AgNPs/MWCNTs@S. L	0.0192	[49]
CMC-PVA hydrogel/Au@MWCNTs	0.0049	[50]
Cu ₂ O-MWCNTs	0.0096	[51]
Ag-Pt NPs/MWCNTs _{ox2} /PM	0.0031 ± 0.0001	This work
Ag-Pt NPs/MWCNTs _{ox2}	0.0108 ± 0.0001	This work

SPES-C sulphonated polyethersulphone with Cardo group, CNF carbon nanofibers, PZS poly(cyclotriphosphazene-co-4,40-sulfonyldiphenol), S. L., *Stachys lavandulifolia* extract, CMC-PVA carboxymethyl cellulose-polyvinyl alcohol

technique, the metal content is mainly controlled by the functionalization procedure of MWCNTs.

When several cycles were performed, in most cases, a decrease in the reaction rate was observed as the number of cycles increased (Fig. 8). After 2 h of reaction, the percentage of conversion decreases from 95 to 80% from the first to the third cycle in the case of the Ag-Pt NPs/MWCNTs_{ox2}/PM and from 91 to 44% for the Cu-Pt NPs/MWCNTs_{ox2}/PM. The recovery procedure for the NPs/MWCNTs/PMs is not only faster and easier but also no traces of the metals were found in the reaction media, as indicated by the results obtained after acid digestion and ICP-OES determination. Consequently, this decrease may be due to the adsorption of chemical species present in the reaction medium on the catalyst

**Fig. 8** Catalytic cycles for the reduction of 4-nitrophenol using PMs loaded with **a** Ag-Pt NPs/MWCNTs_{ox2}, and **b** Cu-Pt NPs/MWCNTs_{ox2} as catalysts

surface. The catalysts prepared in this study show promising results when compared with the reported catalysts in the literature as presented in Table 5.

4 Conclusions

In summary, the synthesis of MNPs and BNPs supported on functionalized MWCNTs and their incorporation into a polymeric membrane was successfully achieved through a simple, efficient and reproducible procedure. Well-controlled small size NPs were obtained, as shown by TEM characterization, using the intermatrix synthesis technique no matter the procedure used for the functionalization of the MWCNTs. Nevertheless, TGA and FAAS results proved that the oxidation procedure with a mixture of nitric–sulfuric acids allows to load more metallic phase in the MWCNTs. The highest rate constant was obtained for the bimetallic system Ag–Pt NPs/MWCNT_{ox2}. XPS characterization of this catalyst proved the interaction between both metals and the coating of Ag by Pt, which may explain the high stability of the BNPs. Likewise, the catalysts when loaded into a polymeric membrane proved to have comparable catalytic performance as other supported catalysts previously reported. Nevertheless, they present the important advantages of easy recovery and reuse. These catalysts could be used for environmental applications such as the reduction of nitroaromatic compounds and water treatment.

Acknowledgements This work was supported by DGAPA-UNAM (Project IN116017). V. Esquivel (Exp. Num. 292787), gratefully thanks CONACyT for doctoral and “Beca Mixta” scholarships. Gratitude is also expressed to the technical services of the Universidad Nacional Autónoma de México (R. Iván Puente Lee, Víctor H. Lemus Neri, USAI-FQ, UNAM), Servei de Microscopia Universitat Autònoma de Barcelona, Dr. Gustavo Lopez Tellez (CCIQS-UAEMex) for the XPS analysis and Dra. Guillermina Burillo and Alejandra Ortega (IIN-UNAM) for thermal analysis.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Serp P, Corrias M, Kalck P (2003) Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl Catal A Gen* 253(2):337–358
- Liu YK, Jiang GH, Li L, Chen H, Huang Q, Jiang TT, Du XX, Chen WX (2015) Preparation of Au/PAN nanofibrous membranes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J Mater Sci* 50(24):8120–8127
- Antolini E (2009) Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B Environ* 88(1–2):1–24
- Park KW, Sung YE, Han S, Yun Y, Hyeon T (2004) Origin of the enhanced catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts. *J Phys Chem B* 108(3):939–944
- Guo JS, Sun GQ, Wang Q, Wang GX, Zhou ZH, Tang SH, Jiang LH, Zhou B, Xin Q (2006) Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Carbon* 44(1):152–157
- Hsu NY, Chien CC, Jeng KT (2008) Characterization and enhancement of carbon nanotube-supported PtRu electrocatalyst for direct methanol fuel cell applications. *Appl Catal B Environ* 84(1–2):196–203
- Prabhuram J, Zhao TS, Liang ZX, Chen R (2007) A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC. *Electrochim Acta* 52(7):2649–2656
- Wang XZ, Fu JW, Wang MH, Wang YJ, Chen ZM, Zhang JA, Chen JF, Xu Q (2014) Facile synthesis of Au nanoparticles supported on polyphosphazene functionalized carbon nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J Mater Sci* 49(14):5056–5065
- Notar Francesco I, Fontaine-Vive F, Antonietti S (2014) Synergy in the catalytic activity of bimetallic nanoparticles and new synthetic methods for the preparation of fine chemicals. *Chem-CatChem* 6(10):2784–2791
- Papadimitriou S, Armyanov S, Valova E, Hubin A, Steenhaut O, Pavlidou E, Kokkinidis G, Sotiropoulos S (2010) Methanol oxidation at Pt–Cu, Pt–Ni, and Pt–Co electrode coatings prepared by a galvanic replacement process. *J Phys Chem C* 114(11):5217–5223
- Toshima N, Yonezawa T (1998) Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New J Chem* 22(11):1179–1201
- Wang D, Li Y (2011) Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications. *Adv Mater* 23(9):1044–1060
- Zhong CJ, Maye MM (2001) Core–shell assembled nanoparticles as catalysts. *Adv Mater* 13(19):1507–1511
- Hull RV, Li L, Xing YC, Chusuei CC (2006) Pt nanoparticle binding on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Chem Mater* 18(7):1780–1788
- Kharisov BI, Kharissova OV, Ortiz Méndez U, De La Fuente IG (2016) Decoration of carbon nanotubes with metal nanoparticles: recent trends. *Synth React Inorg Met* 46(1):55–76
- Yoshii K, Tsuda T, Arimura T, Imanishi A, Torimoto T, Kuwabata S (2012) Platinum nanoparticle immobilization onto carbon nanotubes using Pt-sputtered room-temperature ionic liquid. *RSC Adv* 2(22):8262–8264
- Giordano R, Serp P, Kalck P, Kihn Y, Schreiber J, Marhic C, Duvail JL (2003) Preparation of rhodium catalysts supported on carbon nanotubes by a surface mediated organometallic reaction. *Eur J Inorg Chem* 2003(4):610–617
- Lordi V, Yao N, Wei J (2001) Method for supporting platinum on single-walled carbon nanotubes for a selective hydrogenation catalyst. *Chem Mater* 13(3):733–737
- Wang L, Feng SA, Zhao JH, Zheng JF, Wang ZJ, Li L, Zhu ZP (2010) A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups. *Appl Surf Sci* 256(20):6060–6064
- El Badawi N, Ramadan AR, Esawi AMK, El-Morsi M (2014) Novel carbon nanotube–cellulose acetate nanocomposite membranes for water filtration applications. *Desalination* 344:79–85
- Pal G, Kumar S (2016) Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube–polymer composites. *Prog Aerosp Sci* 80:33–58
- Song XJ, Wang L, Mao LL, Wang ZN (2016) Nanocomposite membrane with different carbon nanotubes location for nanofiltration and forward osmosis applications. *ACS Sustain Chem Eng* 4(6):2990–2997

23. Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C (2010) Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog Polym Sci* 35(3):357–401
24. Bastos-Arrieta J, Munoz J, Stenbock-Fermor A, Munoz M, Muraviev DN, Cespedes F, Tsarkova LA, Baeza M (2016) Intermatrix synthesis as a rapid, inexpensive and reproducible methodology for the in situ functionalization of nanostructured surfaces with quantum dots. *Appl Surf Sci* 368:417–426
25. Morita S, Kudo E, Shirasaka R, Yonekawa M, Nagai K, Ota H, N-Gamo M, Shiroishi H (2016) Electrochemical oxidation of ammonia by multi-wall-carbon-nanotube-supported Pt shell–Ir core nanoparticles synthesized by an improved Cu short circuit deposition method. *J Electroanal Chem* 762:29–36
26. Plieth WJ (1982) Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in the surface enhanced Raman scattering. *J Phys Chem* 86(16):3166–3170
27. Braun EI, Pantano P (2014) The importance of an extensive elemental analysis of single-walled carbon nanotube soot. *Carbon* 77:912–919
28. Wang XX, Tan ZH, Zeng M, Wang JN (2014) Carbon nanocages: a new support material for Pt catalyst with remarkably high durability. *Sci Rep* 4(4437):1–11
29. Branca C, Frusteri F, Magazù V, Mangione A (2004) Characterization of carbon nanotubes by TEM and infrared spectroscopy. *J Phys Chem B* 108(11):3469–3473
30. Kim UJ, Furtado CA, Liu X, Chen G, Eklund PC (2005) Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc* 127(44):15437–15445
31. Lefrant S, Baibarac M, Baltog I (2009) Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites. *J Mater Chem* 19(32):5690–5704
32. Mawhinney DB, Naumenko V, Kuznetsova A, Yates JT, Liu J, Smalley RE (2000) Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K. *J Am Chem Soc* 122(10):2383–2384
33. Sbai K, Rahmani A, Chadli H, Bantignies JL, Hermet P, Sauvajol JL (2006) Infrared spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 110(25):12388–12393
34. Santangelo S, Messina G, Faggio G, Abdul Rahim SH, Milone C (2012) Effect of sulphuric–nitric acid mixture composition on surface chemistry and structural evolution of liquid-phase oxidised carbon nanotubes. *J Raman Spectrosc* 43(10):1432–1442
35. Aherne D, Gara M, Kelly JM, Gun'ko YK (2010) From Ag nanoparticles to triangular AuAg nanoboxes. *Adv Funct Mater* 20(8):1329–1338
36. Alia SM, Yan YS, Pivovar BS (2014) Galvanic displacement as a route to highly active and durable extended surface electrocatalysts. *Catal Sci Technol* 4(10):3589–3600
37. Eid K, Wang H, Wang L (2017) Chapter 6—nanoarchitectonic metals. In: Ariga K, Aono M (eds) *Supra-materials nanoarchitectonics*. William Andrew Publishing, Norwich, pp 135–171
38. Pasricha R, Bala T, Biradar AV, Umbarkar S, Sastry M (2009) Synthesis of catalytically active porous platinum nanoparticles by transmetalation reaction and proposition of the mechanism. *Small* 5(12):1467–1473
39. Sun YG, Mayers BT, Xia YN (2002) Template-engaged replacement reaction: a one-step approach to the large-scale synthesis of metal nanostructures with hollow interiors. *Nano Lett* 2(5):481–485
40. Wisniewska J, Ziolek M (2017) Formation of Pt–Ag alloy on different silicas—surface properties and catalytic activity in oxidation of methanol. *RSC Adv* 7(16):9534–9544
41. Bastos Arrieta J (2014) Bifunctional nanocomposites: surface modification of reactive matrices with functional metal nanoparticles by Intermatrix Synthesis Technique. Ph.D. Dissertation, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, Spain
42. Domènech B, Muñoz M, Muraviev DN, Macanás J (2012) Catalytic membranes with palladium nanoparticles: from tailored polymer to catalytic applications. *Catal Today* 193(1):158–164
43. Dotzauer DM, Bhattacharjee S, Wen Y, Bruening ML (2009) Nanoparticle-containing membranes for the catalytic reduction of nitroaromatic compounds. *Langmuir* 25:1865–1871
44. Dotzauer DM, Dai J, Sun L, Bruening ML (2006) Catalytic membranes prepared using layer-by-layer adsorption of polyelectrolyte/metal nanoparticle films in porous supports. *Nano Lett* 6:2268–2272
45. Liang M, Su RX, Qi W, Yu YJ, Wang LB (2014) Synthesis of well-dispersed Ag nanoparticles on eggshell membrane for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J Mater Sci* 49(4):1639–1647
46. Wang HT, Dong ZX, Na CZ (2013) Hierarchical carbon nanotube membrane-supported gold nanoparticles for rapid catalytic reduction of p-nitrophenol. *ACS Sustain Chem Eng* 1(7):746–752
47. Haynes WM (2012) *CRC handbook of chemistry and physics*, 93rd edn. Taylor and Francis, Boca Raton
48. Zhang P, Shao CL, Zhang ZY, Zhang MY, Mu JB, Guo ZC, Liu YC (2011) In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles (AgNPs) on electrospun carbon nanofibers (CNFs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Nanoscale* 3(8):3357–3363
49. Veisi H, Kazemi S, Mohammadi P, Safarimehr P, Hemmati S (2019) Catalytic reduction of 4-nitrophenol over Ag nanoparticles immobilized on *Stachys lavandulifolia* extract-modified multi walled carbon nanotubes. *Polyhedron* 157:232–240
50. Al-Kahtani AA, Almuqati T, Alhokbany N, Ahamad T, Naushad M, Alshehri SM (2018) A clean approach for the reduction of hazardous 4-nitrophenol using gold nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes. *J Clean Prod* 191:429–435
51. Liu CH, Wang F, Liang Q, Liu J, Chen ZD, Wang SD (2016) A novel one-step synthesis method for cuprous nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes with high catalytic activity. *Ceram Int* 42(15):17916–17919

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.


 Cite this: *RSC Adv.*, 2020, **10**, 12460

Hybrids based on borate-functionalized cellulose nanofibers and noble-metal nanoparticles as sustainable catalysts for environmental applications†

 Vicente Esquivel-Peña,^a Valentina Guccini,^{bc} Sugam Kumar,^b German Salazar-Alvarez,^{bc} Eduardo Rodríguez de San Miguel^a and Josefina de Gyves^{a*}

Polymeric supports from renewable resources such as cellulose nanomaterials are having a direct impact on the development of heterogeneous sustainable catalysts. Recently, to increase the potentiality of these materials, research has been oriented towards novel functionalization possibilities. In this study, to increase the stability of cellulose nanofiber films as catalytic supports, by limiting the solubility in water, we report the synthesis of new hybrid catalysts (HC) based on silver, gold, and platinum nanoparticles, and the corresponding bimetallic nanoparticles, supported on cellulose nanofibers (CNFs) cross-linked with borate ions. The catalysts were prepared from metal precursors reduced by the CNFs in an aqueous suspension. Metal nanoparticles supported on CNFs with a spherical shape and a mean size of 9 nm were confirmed by TEM, XRD, and SAXS. Functionalized films of HC-CNFs were obtained by adding a borate solution as a cross-linking agent. Solid-state ¹¹B NMR of films with different cross-linking degrees evidenced the presence of four different boron species of which the bis-chelate is responsible for the cross-linking of the CNFs. Also, it may be concluded that the bis-chelate and the mono-chelates modify the microstructure of the film increasing the water uptake and enhancing the catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol.

 Received 17th February 2020
 Accepted 19th March 2020

DOI: 10.1039/d0ra01528h

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

Noble metals form excellent and versatile catalysts used in several important reactions applied in industrial processes. However, since their natural abundance is limited, they are extremely expensive, increasing the need to develop more efficient and innovative catalysts.¹ Using a very thin layer of a noble metal over a non-noble metal nucleus not only reduces the

amount of noble metal used, but has also been proved to modify the catalytic properties, which in many cases are enhanced as a result of the synergistic effects in the crystalline and electronic structures of the materials.^{2–4} In the case of Fe/Pt nanoparticles (NPs), when iron is used as the crystal nucleus, the obtained catalysts display multiple advantages such as lower cost and easy recoverability due to the magnetic properties of Fe. Zhang *et al.* have obtained catalysts with a nucleus of amorphous iron coated with a thin layer of Pt (core/shell NPs), supported on carbon. They further reported that the amorphous iron nucleus contains a higher amount of defects in the network, which allows the modulation of the electronic structure to increase the catalytic activity.^{5,6}

Heterogeneous catalysis is an important approach to environmental remediation because it reduces the cost and energy requirements of chemical processes. However, the recovery and recyclability of the catalysts from the reaction medium avoiding contamination of the products and preserving the activity are key issues.^{7,8} The critical role of the support in the catalytic mechanism has been of great importance in the development of heterogeneous catalysts due to the synergistic effects between the metal and its support.⁷ Cellulose, the most abundant natural biopolymer, has recently been proposed as a promising support because of its enormous potential. Efforts have been

^aDepartamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, Mexico. E-mail: degyves@unam.mx

^bDepartment of Materials and Environmental Chemistry Arrhenius Laboratory, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden

^cWallenberg Wood Science Center, KTH Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details for acid digestion of MNPs/CNF samples prior to ICP-OES analysis; details of the SAXS fitting procedure and mathematical expressions (SAXS data analysis); proposed silver reduction mechanisms by TEMPO-CNPs (Scheme S1); AFM characterization of cellulose nanofibers (Fig. S1); metal content of in MNPs/CNF catalysts measured by ICP-OES (Table S1); surface plasmon resonance for metallic and bimetallic NPs (Fig. S2); TEM images of PtNPs as a function of reducing agent (Fig. S3); HRTEM images, electron diffraction pattern and size distribution of Ag, Ag@Au and Ag@Pt NPs/CNF (Fig. S4); SAXS fitting mean size distribution parameters (Table S2); FTIR characterization of CNF-borate cross-linked films (Fig. S5). See DOI: 10.1039/d0ra01528h



directed toward the use of much smaller constituents such as nanofibers (NFs) and nanocrystals for cutting-edge applications because of their remarkable properties including high specific surface area, low density, excellent mechanical properties, thermal stability, low cost, biocompatibility, and biodegradability.^{8–24} Cellulose nanofibers (CNFs) are long flexible nanofibers with widths of 5–50 nm and lengths in the micron-to-submicron scale (50–3000 nm).¹⁸ Selective oxidation of the hydroxyl groups to carboxylate groups on the surface of each crystalline cellulose fibril, mediated by 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) and subsequent mechanical treatment allows the formation of CNFs with increased capacity to immobilize catalytic metal species.^{16,25–27} Consequently, the combination of metal nanoparticles (MNPs) and nanocellulose as the support gives rise to a new multifunctional material based on a renewable component.^{14,28–31} that facilitates the removal and recovery of the catalyst from the reaction media.

A general approach to obtain MNPs supported on nanocellulose is based on the solution-phase synthesis of metal nanoparticles *via* the chemical reduction of a metal salt by a reducing agent in the presence of a stabilizer. For example, Chen *et al.* obtained AuNPs immobilized on poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimer-cellulose nanocrystals, using sodium borohydride and PAMAM dendrimers as reducing agents, that had good catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol (4-nip) to 4-aminophenol (4-amp).³² Koga *et al.* synthesized AuNPs, AgNPs, and CuNPs over the crystal surfaces of TEMPO-oxidized tunicate-derived cellulose nanofibrils by using the carboxylate groups as selective sites and sodium borohydride as the reducing agent of the respective metal precursors.^{15,16} In addition, other authors have reported the formation of MNPs by taking advantage of the reducing capabilities of nanocellulose or functionalized cellulose.^{17,31,33}

Selective TEMPO functionalization of cellulose nanofibers to form C6-carboxylate groups *via* C6-aldehyde groups^{25,26} also helps to stabilize their suspensions in water because of the electrostatic repulsion between the carboxylate groups in the fibers^{34,35} making them partially soluble in water. While this modification is very useful for the stabilization of a suspension, it is detrimental for applications where CNFs are used in the form of an easily recoverable film. To overcome this issue, Kim *et al.*³⁶ proposed the cross-linking of CNFs with maleic acid to produce aerogels with water absorbency, noticing an improvement in the network stability in a wet state along with a decrease in the water uptake. Another common cross-linking agent is 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (BTCA), which tends to create a more glassy and fragile structure with cellulose.^{37,38} Both maleic acid and BTCA require the use of sodium hypophosphite as a catalyst and high temperatures. However, even though the ability of borate ions to form esters and anhydrides with polyols and saccharides is well-known, their use as a cross-linking agent for cellulose nanomaterials has not been widely studied. Borate ions reversibly react with alcohols to form borate esters and water. Wicklein *et al.*²² have reported that the complexation of borate with diols in CNFs is strongly influenced

by the pH, showing an increase in the degree of cross-linking (DC) with an increase in the pH.

In this work, with the aim of obtaining sustainable catalysts, mono- and bimetallic nanoparticles were supported on CNFs cross-linked with borate ions and used in the reduction of 4-nip as a model reaction. Metal (Ag, Au, and Pt) nanoparticles were reduced *in situ* in an aqueous CNF suspension, and it was also possible to obtain bimetallic Ag@Au and Ag@Pt NPs (BNPs) by galvanic replacement. The size and form of the MNPs was determined by TEM, SAXS, STEM, and XRD. The DC was determined by solid-state ¹¹B NMR. Cellulose NFs were characterized by AFM. The best performance was obtained for the catalysts in suspension with 95% conversion within 45 s. A comparison of the catalytic results with previous reports^{10,16,39–41} indicated that the catalysts in the film form retained acceptable activity when the CNFs were cross-linked with 5 wt(%) borate ions (95% of conversion in 8 min) and were easily recoverable. These materials are good alternatives for green heterogeneous catalytic processes and sustainable applications.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Tetraammineplatinum(II) nitrate (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, 99.995%), gold(III) chloride (AuCl₃, 99.99%), silver nitrate (AgNO₃, ≥99%), 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES, 99%), 4-nip (C₆H₅NO₃, spectrophotometric grade), sodium borohydride (NaBH₄, ≥98.0%), sodium tetraborate (Na₂B₄O₇, 99%), sodium bicarbonate (NaHCO₃, 99.0%), sodium hypochlorite (NaClO, reagent grade), potassium iodate (KI, ≥99.0%), and ammonia solution 25% (NH₃, HPLC grade) were purchased from Sigma-Aldrich. Nitric acid 65% (HNO₃), hydrochloric acid 35% (HCl) and sodium hydroxide (NaOH, ACS reagent) were purchased from VWR chemicals from the highest purity available. TEMPO radical (free radical, 98%) was obtained from Alfa Aesar. Deionized water (Milli-Q, resistivity 18.2 MΩ cm) was used in all experiments.

2.2. Cellulose-nanofiber production

Cellulose nanofibers were obtained from never dried wood pulp supplied by Domsjö Fabriker AB (Domsjö, Sweden). The pulp was oxidized following the protocol reported by Saito *et al.*²⁷ First, the suspension was washed with HCl solution at pH 2. Then, 40 g (dry content) of pulp was suspended in 2 L of deionized water and mixed together with the TEMPO catalyst (4 mmol) and sodium bromide (0.04 mol). The pH of the suspension was adjusted to 10 and kept constant during the reaction by the addition of 0.5 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution. Sodium hypochlorite (80 mmol) was slowly added to the suspension to obtain medium-charged CNFs.

A microfluidizer (M-110EH, Microfluidics Corp, United States), consisting of two large chambers connected in series (400 and 200 μm) fixed at 925 bar and two small chambers (200 and 100 μm) fixed at 1600 bar, was used for the mechanical homogenization of the oxidized celluloses. The cellulose was first passed 3 consecutive times in the large chambers at a fiber



concentration of about 1 wt(%). It was then passed 6 times in the small chambers. The CNFs obtained were 1.7 ± 0.5 nm in height and 507 ± 84 nm in length (see ESI Fig. S1†).

2.3. Synthesis of MNPs using CNFs as reducing agent

To synthesize MNPs, 13.7 mL of a 0.31 wt(%) CNF suspension in water were mixed with 1.5 mL of a 0.05 mol L⁻¹ buffer solution (ammonia, pH 9.2, or carbonates, pH 6.3 and 10.3) in a 50 mL round-bottom flask. Then a known volume of a 5×10^{-3} mol L⁻¹ solution of the metal salt, AgNO₃, AuCl₃ or Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, was added to the mixture. For AgNPs and AuNPs, the mixture was heated at 60 °C for 30 min, the reduction mechanism of metal salts by cellulose is presented in Scheme S1.† For the PtNPs, two procedures were followed: a CNF and Pt(II) suspension was either heated at 100 °C under reflux for 6 to 18 h, or the mixture was stirred at 60 °C, and after 15 min, 1 mL of a 0.05 mol L⁻¹ NaBH₄ solution was added as a reducing agent, after which the suspension was continuously stirred for a further 2 h. Finally, air bubbles were removed in a vacuum chamber and 8 mL of the suspension was placed on a Petri dish (inner diameter 3.5 cm) and dried in a climatic chamber at 30 °C and 50% relative humidity for 3 days to form a film.

Once AgNPs had been synthesized, a known volume of Au(II) or Pt(II) was added dropwise to the AgNPs/CNF suspension at a 4 : 1 molar ratio of Ag : M under stirring. The reaction was allowed to proceed until the Ag was replaced by the second metal, thus forming BNPs.

2.4. Cellulose cross-linking with borate

To improve the mechanical properties of the CNF films, cross-linking with borates was carried out following a procedure described elsewhere.²² Briefly, the MNPs and BNPs supported on CNFs were suspended and mixed with a sodium tetraborate solution (pH 10) so the final borate concentrations were 1, 3 and 5 wt(%) on dry basis, magnetically stirred for 30 min at room temperature and then placed in a Petri dish to form the films as described before.

2.5. Characterization

The surface charge of the CNFs was determined to be 538 μmol g⁻¹ by a conductimetric acid–base titration of the oxidized pulp following an established protocol.⁴² The length and height of the CNFs were determined by atomic force microscopy (AFM) under air using a Dimension 3100 SPM (Veeco, United States) in tapping mode. One drop of a 0.0001 wt(%) CNF solution was deposited over a freshly cleaned mica substrate modified with 3-aminopropyl triethoxysilane and blow dried with air after 15 s.

Solid-state ¹¹B high performance decoupling magic angle spinning nuclear magnetic resonance (HPDEC-MAS NMR) spectra of the cross-linked CNF films were recorded with a Bruker Avance-II 300 NMR spectrometer at 96.29 MHz frequency and a spinning rate of 3 kHz. Chemical shifts were referenced externally to boric acid.

The water uptake of the CNF films was measured at room temperature by immersing the films in water for 30 min,

removing the excess water with filter paper, and weighing the film on a balance with 0.01 mg precision. The water uptake was calculated with eqn (1).

$$W\% = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

XRD patterns were recorded on an X-ray powder diffractometer (Panalytical X'Pert) using Cu-Kα1 radiation (0.154060 nm) at 45 kV and 40 mA at diffraction angles in the range of 10–80°. The average MNP crystallite size was calculated from the full width at half maximum (FWHM) of the peaks using the Scherrer equation (2), where τ is the average crystallite size, K is a constant with a value of 0.9, λ is the X-ray wavelength, β is the FWHM in radians, and θ is the diffraction angle.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Scanning transmission electron microscopy (STEM) and TEM were used to determine the size and shape of the MNPs and their distribution along the CNFs. Following the dilution and homogenization of the samples, one drop of the suspension was placed on a 300-mesh carbon-coated Cu grid and allowed to dry overnight. STEM images were recorded with a JEOL JSM-7401F instrument at a 20 kV accelerating voltage. TEM images were acquired using a JEOL JEM-2010 TEM with a field emission gun at an accelerating voltage of 200 kV.

The metal content in MNPs/CNF catalyst was measured by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) after acid digestion with an iCAP 6000 series ICP spectrometer according to the conditions established by the manufacturer (details in the ESI†).

UV-vis spectroscopy was used to determine the surface plasmon resonance (SPR) properties of the MNPs and to quantify the yield of the reduction of gold using the extinction coefficient of AuNPs.^{43,44} The spectra were recorded using a PerkinElmer Lambda 19 UV-vis spectrophotometer. The AuNPs/CNF suspension was placed in a quartz cuvette of 1 cm path length and the spectra were recorded against a blank of CNF suspension.

The size distribution of the nanoparticles was probed by the small-angle X-ray scattering (SAXS) experiment carried out using GALAXI (Gallium Anode Low-Angle X-ray Instrument), a small angle X-ray diffractometer at Jülich Centre for Neutron Science (JCNS), Germany. GALAXI utilizes a Bruker AXS Metal Jet as the laboratory X-ray source while the scattered X-rays are collected using a Dectris Pilatus 1M detector. A monochromatic X-ray beam (wavelength ~ 0.13414 nm) was made incident on the samples and the scattering data were measured at two sample-to-detector distances (83 cm and 353 cm) to cover a wide scattering vector (magnitude) range of about 0.04 to 10 nm⁻¹.

2.6. Catalytic activity test

The reduction of 4-nip to 4-amp was used as a model reaction to determine the catalytic activity of the MNPs supported on CNFs. 2 mL of a freshly prepared aqueous solution of 4-nip ($5 \times$



$10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) was mixed with 200 μL of NaBH_4 (0.22 mol L^{-1}) in a quartz cuvette, then 10 μL of the MNPs/CNF suspension was added. The samples were stirred, and the concentration of 4-nip was determined as a function of time by UV-vis spectrometry ($n = 3$). Several blank experiments were performed under the same conditions with a sample containing the same components but without the MNPs. To evaluate the catalytic activity of the films the procedure was performed using 20 mL of the 4-nip solutions mixed with 2 mL of the NaBH_4 solution, then 2 to 3 mg of the selected films as the catalyst were immersed in the solution and the samples were stirred in an orbital shaker at 250 rpm ($n = 3$).

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization of MNPs using CNFs as reducing agent

Thermal activation was necessary to synthesize MNPs using CNFs as a reducing agent; after mixing the metal precursor with CNFs no changes were observed until the temperature reached 50°C . At this point, a change in the color indicated the reduction of the metal precursor (red for gold and yellow for silver). Controlling the pH during the synthesis was also very important. If the pH decreased below 5, due to the release of CO_2 from the buffer, it caused the CNFs to start to agglomerate, which facilitated the aggregation of the MNPs as can be seen in the changes in SPR (Fig. S2†). The particle sizes of the AgNPs and AuNPs determined by TEM were $9.0 \pm 1.2 \text{ nm}$ and $25.1 \pm 9.5 \text{ nm}$, respectively (Fig. 1). For a fixed reaction time of 30 min and under the conditions stated in section 2.3 (Synthesis of MNPs using CNFs as reducing agent), a faster reduction was observed for Au than for Ag. The larger particle size and broader

size distribution of the Au may be a consequence of nuclei growth over time.⁴⁵

To obtain PtNPs using CNFs as the reducing agent, the reaction needed to proceed for a longer time, and the use of an $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ buffer solution (pH 9.3) was required to prevent the formation of platinum(II) hydroxide and promote the formation of amine complexes. After 6 h of reaction at 100°C , only 30% of the total Pt was reduced; a small improvement in the yield was achieved after a reaction time of 18 h. XRD measurements revealed the formation of the metallic phase with a mean crystal size of $10 \pm 2 \text{ nm}$. Sodium borohydride was used as a reducing agent to improve the reduction yield, leading to instant and complete reduction of Pt(II). A dendrite morphology of the PtNPs was observed when the reduction was performed at room temperature, and spheroidal nanoparticles were obtained when the reduction was performed at 60°C (Fig. S3†).

Galvanic replacement of silver was carried out to minimize the amount of platinum and gold used in the bimetallic catalysts. The reaction proceeded at room temperature, under magnetic stirring with the dropwise addition of the second metal to the AgNPs/CNF suspension. No significant changes were observed in particle size by TEM and a log-normal size distribution for the AgNPs was obtained. This is typical for the reduction of metal ions with green agents^{28,46–49} (Fig. S4†). This distribution did not change after galvanic replacement, indicating that AgNPs were the main component of the MNPs.^{50,51} The chemical composition of the BNPs was determined to be $3.87 \pm 0.47 \text{ Ag/Au}$ molar ratio for Ag@Au NPs/CNF, and $5.25 \pm 0.17 \text{ Ag/Pt}$ molar ratio for Ag@Pt NPs/CNF by ICP-OES (Table S1†).

SAXS was used to obtain statistical size distribution data to estimate the turnover frequency (TOF) values needed for the

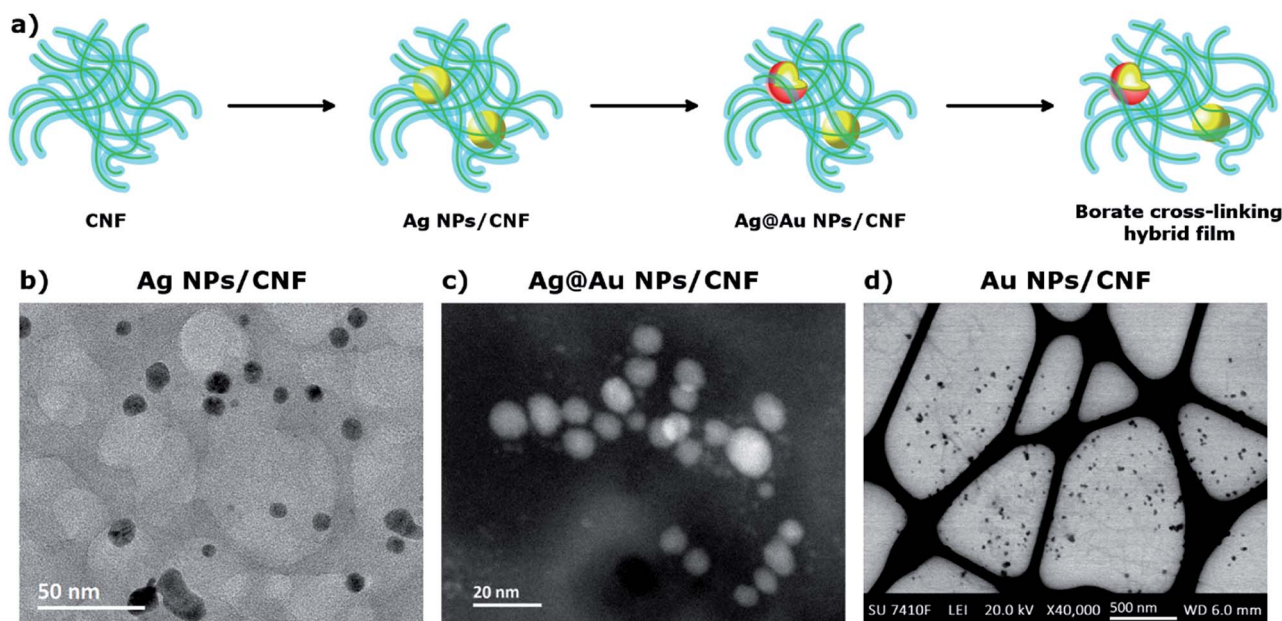


Fig. 1 (a) Representation of the synthesis of metallic and bimetallic nanoparticles with CNFs, (b) TEM image of AgNPs/CNF, (c) STEM high-angle annular dark-field image of Ag@Au NPs/CNF, and (d) STEM-in-SEM image of AuNPs supported on CNFs.



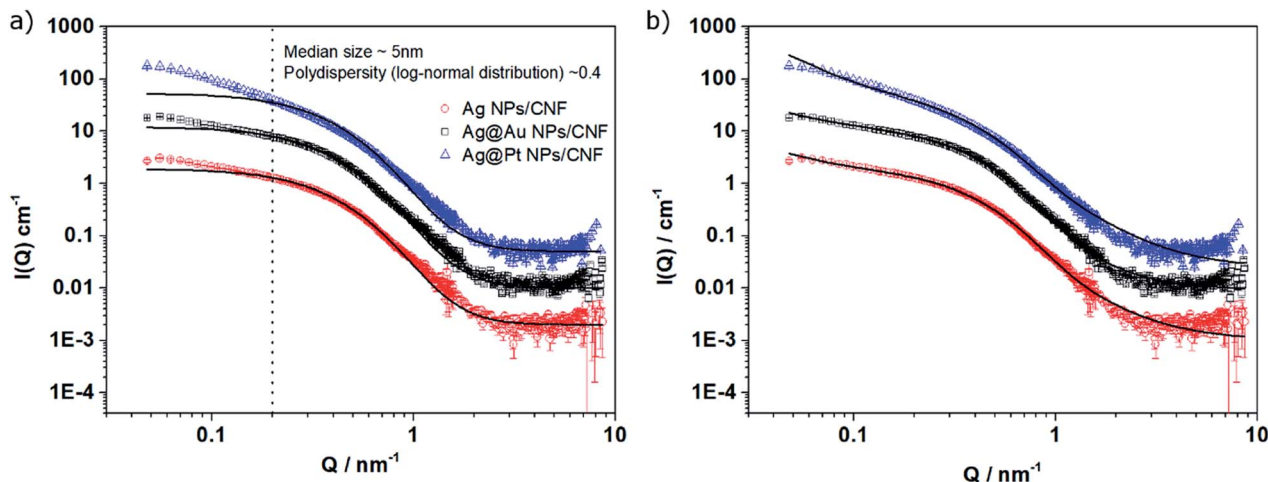


Fig. 2 Small-angle X-ray scattering intensity profiles for the Ag, Ag@Au and Ag@Pt NPs/CNF catalysts analyzed by considering the existence of (a) polydispersed spherical particles only (the fitted curves do not reproduce the experimental data for Q values lower than 0.2 nm^{-1} , dotted line) and, (b) isolated nanoparticles together with small nanoparticle aggregates of mass-fractal morphology. Empty symbols are experimental data and black solid lines are the fitting results. The curves are vertically shifted (Ag@Au $\times 5$ and Ag@Pt $\times 25$) so that each system can be clearly observed.

precise determination of the catalytic activity. The data for the three nanoparticle systems were first analyzed by considering the presence of isolated individual polydisperse spherical nanoparticles (un-aggregated, Fig. 2a). The fitting model reproduced the scattering profiles in the intermediate- and high- Q region ($Q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$) but did not account for the low- Q scattering intensity (Fig. 2a). In contrast, assuming the presence of isolated nanoparticles together with a small fraction of nanoparticle aggregates, as was observed in the TEM images, allowed a good correlation between the experimental data and the fitting model for the three systems analyzed (Fig. 2b). The details of the fitting procedure including mathematical expressions are provided in the ESI† and the fitted mean size

distribution parameters (mean diameter and dispersity) are listed in Table S2.†

3.2. CNF cross-linking with borate ions

To obtain a non-soluble CNF film in water, avoiding the disaggregation of the fibers, the cross-linking with borates was performed, following the methodology described by Wicklein *et al.*,²² by forming borate esters with the hydroxyl groups of the cellulose nanofibers, as evidenced by FTIR spectroscopy (Fig. S5†). Fig. 3a shows the spectra of solid-state ^{11}B NMR for films with different content of borate as cross-linker. After deconvolution of the signals, we propose the presence of four boron-species: the unreacted borate ion/boric acid ($\text{B}(\text{OH})_4^- /$

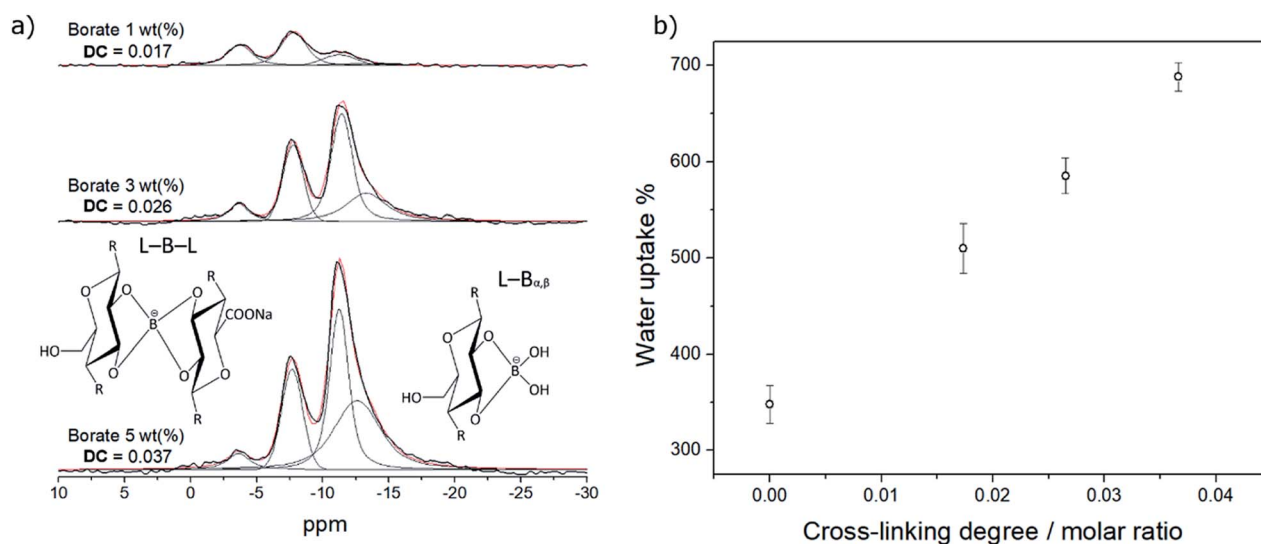


Fig. 3 (a) Solid-state ^{11}B NMR spectra for CNF films cross-linked with different content of borate, and (b) water uptake of the CNF films as a function of the degree of cross-linking.



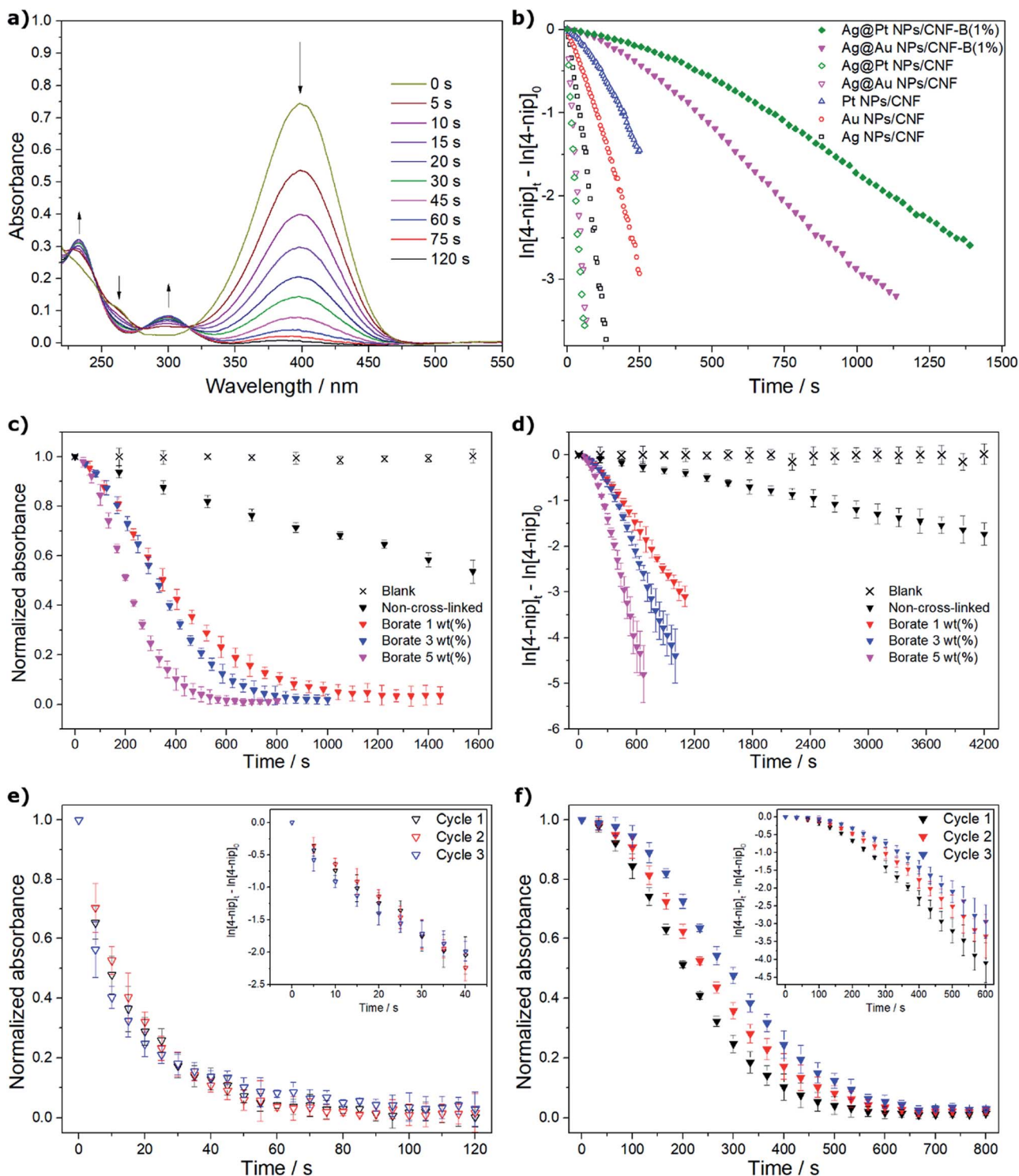


Fig. 4 Results for the reduction of 4-nip ($4.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) with NaBH_4 (0.2 mol L^{-1}): (a) UV-vis spectra in the presence of $10 \mu\text{L}$ of a Ag@Au NPs/CNF 0.26 wt(%) suspension of the catalyst; (b) apparent rate constants for the suspensions of the obtained catalysts (empty symbols) and CNF-borate cross-linked films of bimetallic catalysts (Ag@Au NPs/CNF-B(1%) and Ag@Pt NPs/CNF-B(1%), filled symbols) fitted to a pseudo-first-order kinetic model; (c) profile of the catalytic performance of Ag@Au NPs/CNF-B films as a function of the cross-linker content; (d) pseudo-first-order kinetic model fitting of Ag@Au NPs/CNF-B films as a function of the cross-linker content; (e) consecutive catalytic cycles for the Ag@Au NPs/CNF catalyst suspension, and (f) consecutive catalytic cycles for the Ag@Au NPs/CNF-B(5%) film.

$\text{B}(\text{OH})_3$, around -3.7 ppm); a bis-chelate (L-B-L, around -7.6 ppm) and two mono-chelates, alpha-beta mono-chelate (L-B $_{\alpha,\beta}$, around -11.2 ppm) and a small contribution of the alpha-

gamma mono-chelate (L-B $_{\alpha,\gamma}$, around -12.6 ppm). Chemical shifts are in good agreement with the literature.^{22,52-56} The DC, defined as the molar ratio between the bis-chelate and the



Table 1 Comparison of the catalytic activity of recent reports of MNPs/cellulose nanomaterial catalysts for the reduction of 4-nip

Catalyst	Molar ratio NaBH ₄ /4-nip/M (mol/mol/mol)	TOF (h ⁻¹)	k _{app} (s ⁻¹)	Reference
Pt NPs/CNF suspension	14 353/30/1	1038 ± 203	0.0046 ± 0.0010	This work
Au NPs/CNF suspension	8553/18/1	2403 ± 285	0.0111 ± 0.0010	This work
Ag NPs/CNF suspension	2241/45/1	10 205 ± 350	0.0277 ± 0.0012	This work
Ag@Pt NPs/CNF suspension	17 738/36/1	42 202 ± 647	0.0642 ± 0.0038	This work
Ag@Au NPs/CNF suspension	22 087/47/1	45 079 ± 540	0.0536 ± 0.0030	This work
Ag@Pt NPs/CNF-B(1%) film	1774/4/1	352 ± 34	0.0023 ± 0.0009	This work
Ag@Au NPs/CNF-B(1%) film	2209/5/1	461 ± 42	0.0028 ± 0.0006	This work
Ag@Au NPs/CNF-B(3%) film	2209/5/1	576 ± 57	0.0052 ± 0.0007	This work
Ag@Au NPs/CNF-B(5%) film	2209/5/1	811 ± 66	0.0077 ± 0.0003	This work
Au NPs/CNF suspension	150000/150/1	563	0.0059	Koga <i>et al.</i> ¹⁶
Au NPs/CNF suspension	36 000/180/1	657	0.0026	Azetsu <i>et al.</i> ¹⁰
Au NPs/CNC suspension	9720/30/1	109	0.0020	Wu <i>et al.</i> ⁴⁰
Au NPs/CNC suspension	9794/3093/1	641	0.0147	Yan <i>et al.</i> ⁴¹
Au NPs/CNC film	12/0.3/1	531	0.0033	Eisa <i>et al.</i> ³⁹
Ag NPs/CNC film	9/0.23/1	420	0.0040	Eisa <i>et al.</i> ³⁹

monomer (glucose), increased as the total borate content increased. In addition, the amount of the mono-chelates raised significantly. An increase in the water uptake of the CNF films was observed after cross-linking (Fig. 3b) from ~350% for non-cross-linked CNF films to ~700% for the films with the highest DC (0.037). Moreover, the disaggregation of the fibers in aqueous solution was no longer observed after the cross-linking as determined by UV-vis spectrometry.

The increase in water uptake can be attributed to the hydrophilicity of borate ions and the mono-chelates, which can interact with water molecules by solvation mechanisms.³⁷ These water molecules can form channels that allow the interaction between reactants and MNPs in the interior of the films, facilitating the mass transfer from the solution to the film and *vice versa*. It is also important to note that the cross-linked films retain water for a much longer time. These features are very important for heterogeneous catalysis because they allow the interaction between the metal nanoparticles in the interior of the film with the reagents.

3.3. Catalytic activity tests

The catalytic tests were carried out as indicated in the Experimental section. The progress of the reaction was monitored by UV-vis spectroscopy. A decrease in the absorption band of 4-nip was observed as a function of time at 400 nm while an absorption band at 298 nm appeared, indicating the formation of 4-amp (Fig. 4a). The results were fitted to a first-order kinetic model for the conversion of 4-nip (Fig. 4b). It can be seen that the suspended catalysts had a higher activity for the conversion of 4-nip than the borate-cross-linked films. This result can be explained on the basis of a decrease in the number of active sites accessible to the reactants. It is also remarkable that bimetallic systems are more active than the monometallic. This can be attributed to the interaction between the two metals or the galvanic displacement procedure, which tends to create porous structures when the metals have non-equal valences.⁵⁸ The best results were obtained with the Ag@Au NPs/CNF

system. Fig. 4c and d show the catalytic activity for the films as a function of the DC. It is important to note that in the film formed without cross-linking, TOF values for the reduction of 4-nip were very low, while the TOF values for the cross-linked films were enhanced at least 10 times. Three independent catalytic cycles were performed to evaluate the stability of the catalyst in suspensions and in films. No statistically significant changes were found for the suspensions and a small decrease in the rate constant (around 20%) was observed for the films (Fig. 4e and f). As can be seen, no evidence of poisoning of the catalyst was observed, consistent with the preservation of the kinetic model for more than 3 half-life times.

A comparison of similar recently reported catalytic systems with those synthesized in this work is presented in Table 1.^{10,16,39-41} For the suspensions, the rate constants and TOF values were higher for the studied bimetallic systems, likely because of the good distribution of the catalyst in the CNFs and/or the small nanoparticle size. Even though the catalytic activity was lower in the film form, it was still comparable with those in the suspended form. The great advantage of the film form is the possibility to easily recover the catalyst from the reaction medium and thus prevent the contamination of the product.

4. Conclusions

Metallic (Ag, Au, and Pt) and bimetallic (Ag@Au and Ag@Pt) nanoparticles were successfully obtained on cellulose nanofibers by a facile and controlled procedure. Small nanoparticles with a log-normal size distribution were obtained. Electron microscopy indicated the formation of spherical nanoparticles with a mean diameter of *ca.* 9.0 nm. These metal and bimetallic nanoparticles were highly active for the reduction of 4-nip to 4-amp at room temperature under mild conditions, retaining the same performance for at least 3 cycles. The materials obtained by cross-linking the MNPs/CNF catalysts with borate ions were used to prepare films that demonstrated an upgraded performance because of the improved stability and water uptake



which can be attributed to the borate mono-chelate species that can interact with water molecules by solvation mechanisms. The procedure allowed the production of catalysts in a controllable and reproducible manner by adjusting the pH and temperature of the aqueous reaction media without the use of organic solvents supported on an abundant, renewable material with high specific surface area. The catalysts can be easily recovered after use without contamination of the products or reaction media, and, consequently, are potentially applicable in other green heterogeneous catalytic processes.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was supported by the Swedish Research Council (Vetenskapsrådet) project 2014-1744-114656-30 and PAPIIT-DGAPA-UNAM (project IN116017). VEP (Exp. Num. 292787), gratefully thanks CONACyT for doctoral scholarship. The Knut and Alice Wallenberg foundation is thanked for the financial support of VG and GSA and for the electron microscope facilities at SU. Gratitude is also expressed to the technical services of the Universidad Nacional Autónoma de México (R. Iván Puente Lee, USAII-FQ, UNAM) and Yulia Trushkina (Stockholm University) for her help with the TEM micrographs. Sabrina Disch, Universität zu Köln, Germany and Dominika Zákutná, Institut Laue-Langevin, France are also thanked for acquiring the SAXS data. Professors Atilano Gutiérrez and Marco A. Vera from Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México are thanked for the acquisition of the solid-state ^{11}B NMR spectra.

References

- 1 L. Mora-Tamez, V. Esquivel-Peña, A. L. Ocampo, E. Rodríguez de San Miguel, D. Grande and J. de Gyves, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1482–1493.
- 2 V. Esquivel-Peña, J. Bastos-Arrieta, M. Muñoz, L. Mora-Tamez, N. M. Munguía-Acevedo, A. L. Ocampo and J. de Gyves, *SN Appl. Sci.*, 2019, **1**, 347.
- 3 X. Teng, D. Black, N. J. Watkins, Y. Gao and H. Yang, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 261–264.
- 4 C. J. Zhong and M. M. Maye, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1507–1511.
- 5 T. Toda, H. Igarashi and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **460**, 258–262.
- 6 X.-B. Zhang, J.-M. Yan, S. Han, H. Shioyama and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2778–2779.
- 7 D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7852–7872.
- 8 A. Fukuoaka and P. L. Dhepe, *Chem. Rec.*, 2009, **9**, 224–235.
- 9 M. Abidi, A. Iram, M. Furkan and A. Naem, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017, **98**, 459–468.
- 10 A. Azetsu, H. Koga, A. Isogai and T. Kitaoka, *Catalysts*, 2011, **1**, 83–96.
- 11 I. Diez, P. Eronen, M. Osterberg, M. B. Linder, O. Ikkala and R. H. A. Ras, *Macromol. Biosci.*, 2011, **11**, 1185–1191.
- 12 R. M. El-Shishtawy, A. M. Asiri, N. A. M. Abdelwahed and M. M. Al-Otaibi, *Cellulose*, 2011, **18**, 75–82.
- 13 L. Johnson, W. Thielemans and D. A. Walsh, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1686–1693.
- 14 M. Kaushik and A. Moores, *Green Chem.*, 2016, **18**, 622–637.
- 15 H. Koga, A. Azetsu, E. Tokunaga, T. Saito, A. Isogai and T. Kitaoka, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 5538–5542.
- 16 H. Koga, E. Tokunaga, M. Hidaka, Y. Umemura, T. Saito, A. Isogai and T. Kitaoka, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 8567–8569.
- 17 X. B. Lin, M. Wu, S. Kuga, T. Endo and Y. Huang, *Polym. J.*, 2016, **48**, 919–923.
- 18 R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen and J. Youngblood, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3941–3994.
- 19 C. Noonan, M. Tajvidi, A. H. Tayeb, M. Shahinpoor and S. E. Tabatabaie, *Materials*, 2019, **12**, 1269.
- 20 A. H. Tayeb, E. Amini, S. Ghasemi and M. Tajvidi, *Molecules*, 2018, **23**, 2684.
- 21 U. Vainio, K. Pirkkalainen, K. Kisko, G. Goerigk, N. E. Kotelnikova and R. Serimaa, *Eur. Phys. J. D*, 2007, **42**, 93–101.
- 22 B. Wicklein, D. Kocjan, F. Carosio, G. Camino and L. Bergstrom, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 1985–1989.
- 23 B. Wicklein and G. Salazar-Alvarez, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 5469–5478.
- 24 H. Zhou, P. Lv, X. Lu, X. Hou, M. Zhao, J. Huang, X. Xia and Q. Wei, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 5075–5080.
- 25 A. Isogai, T. Saito and H. Fukuzumi, *Nanoscale*, 2011, **3**, 71–85.
- 26 T. Saito and A. Isogai, *Colloids Surf., A*, 2006, **289**, 219–225.
- 27 T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama and A. Isogai, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 2485–2491.
- 28 G. Biliuta and S. Coseri, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **383**, 155–173.
- 29 H. Dong and J. P. Hinestroza, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 797–803.
- 30 J. H. He, T. Kunitake and A. Nakao, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4401–4406.
- 31 X. B. Lin, M. Wu, D. Y. Wu, S. Kuga, T. Endo and Y. Huang, *Green Chem.*, 2011, **13**, 283–287.
- 32 L. Chen, W. J. Cao, P. J. Quinlan, R. M. Berry and K. C. Tam, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2015, **3**, 978–985.
- 33 K. Benaissi, L. Johnson, D. A. Walsh and W. Thielemans, *Green Chem.*, 2010, **12**, 220–222.
- 34 S. Montanari, M. Rountani, L. Heux and M. R. Vignon, *Macromolecules*, 2005, **38**, 1665–1671.
- 35 T. Saito, Y. Nishiyama, J. L. Putaux, M. Vignon and A. Isogai, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 1687–1691.
- 36 C. Kim, H. Youn and H. Lee, *Cellulose*, 2015, **22**, 3715–3724.
- 37 O. Sauperl, K. Stana-Kleinschek and V. Ribitsch, *Text. Res. J.*, 2009, **79**, 780–791.
- 38 C. C. Wang and C. C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **97**, 2450–2456.
- 39 W. H. Eisa, A. M. Abdelgawad and O. J. Rojas, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 3974–3983.



- 40 X. D. Wu, C. H. Lu, Z. H. Zhou, G. P. Yuan, R. Xiong and X. X. Zhang, *Environ. Sci.: Nano*, 2014, **1**, 71–79.
- 41 W. Yan, C. Chen, L. Wang, D. Zhang, A. J. Li, Z. Yao and L. Y. Shi, *Carbohydr. Polym.*, 2016, **140**, 66–73.
- 42 Scandinavian Pulp, Paper and Board, *SCAN-CM 65-02*, 2002.
- 43 A. I. Dolinnyi, *Colloid J.*, 2017, **79**, 611–620.
- 44 W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard and D. G. Fernig, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 4215–4221.
- 45 K. An and G. A. Somorjai, *Chemcatchem*, 2012, **4**, 1512–1524.
- 46 T. A. J. de Souza, L. R. R. Souza and L. P. Franchi, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2019, **171**, 691–700.
- 47 S. Irvani, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2638–2650.
- 48 H. S. Kim, Y. S. Seo, K. Kim, J. W. Han, Y. Park and S. Cho, *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, **11**, 230.
- 49 M. P. Patil and G. D. Kim, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2017, **101**, 79–92.
- 50 H. Jing and H. Wang, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2172–2180.
- 51 X. Zhang, G. Y. Zhang, B. D. Zhang and Z. H. Su, *Langmuir*, 2013, **29**, 6722–6727.
- 52 M. Bishop, N. Shahid, J. Yang and A. R. Barron, *Dalton Trans.*, 2004, 2621–2634, DOI: 10.1039/B406952H.
- 53 S. Geng, F. U. Shah, P. Liu, O. N. Antzutkin and K. Oksman, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 7483–7491.
- 54 G. R. Kennedy and M. J. How, *Carbohydr. Res.*, 1973, **28**, 13–19.
- 55 Y. Miyazaki, K. Yoshimura, Y. Miura, H. Sakashita and K. Ishimaru, *Polyhedron*, 2003, **22**, 909–916.
- 56 M. Van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom and H. Van Bekkum, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 3411–3421.
- 57 H. DeFrancesco, J. Dudley and A. Coca, in *Boron Reagents in Synthesis*, American Chemical Society, 2016, vol. 1236, ch. 1, pp. 1–25.
- 58 M. H. Oh, T. Yu, S. H. Yu, B. Lim, K. T. Ko, M. G. Willinger, D. H. Seo, B. H. Kim, M. G. Cho, J. H. Park, K. Kang, Y. E. Sung, N. Pinna and T. Hyeon, *Science*, 2013, **340**, 964–968.

