



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Pt(0) EN AUSENCIA DE  
DISOLVENTES Y SU PROBABLE APLICACIÓN EN LA  
OBTENCIÓN DE ETILENGLICOL”

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

**NAYELY JOSSAJHANDI ZAVALA GALICIA**



MÉXICO, CD. MX. SEPTIEMBRE, 2017.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos**

- A PAPIIT, por el financiamiento otorgado para la realización de la presente investigación (proyectos IN117514 e IN114217).
- A CONACyT, por el financiamiento otorgado para la realización de la presente investigación (proyecto CONACyT 167356).

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: Profesor: ANA LAURA MALDONADO HERMENEGILDO**

**VOCAL: Profesor: OSCAR HERNANDEZ MELENDEZ**

**SECRETARIO: Profesor: MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE**

**1er. SUPLENTE: Profesor: HUGO ORTIZ MORENO**

**2° SUPLENTE: Profesor: ALEXIS GONZÁLEZ DULZAIDES**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico y en el Laboratorio Nacional, MADiT pertenecientes a la UNAM (CCADET-UNAM), ubicado en la Ciudad Universitaria.

## **ASESOR DEL TEMA:**

**DRA. MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE.**

## **SUSTENTANTE:**

**NAYELY JOSSAJHANDI ZAVALA GALICIA.**



## Contenido

Abreviaturas empleadas	6
Contenido de Figuras y Tablas	7
Objetivos	11
Objetivo general	11
Objetivos particulares	11
Hipótesis	11
Justificación	12
Resumen	12
1. Introducción	13
2. Antecedentes	14
2.1 Antecedentes históricos	14
2.2 Concepto y características generales	18
2.3 Métodos de síntesis de nanopartículas	19
2.3.1 Métodos generales de síntesis de nanopartículas	19
2.3.2 Método de síntesis mecanoquímico	20
2.4 Técnicas de caracterización para nanopartículas	21
2.5 Platino	22
2.6 Biomasa	29
3. Metodología experimental	33
4. Análisis y discusión de resultados	39
4.1 Obtención de nanopartículas de platino cerovalentes	39
4.2 Caracterización de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas	40
4.2.1 Difracción de rayos X de polvos	40
4.2.2 Espectroscopía de dispersión Raman	42
4.1.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	43
4.2 Estudio de obtención de EG a partir de biomasa con nanopartículas de Pt(0)	45
4.3 Estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol a tiempo y a temperatura de reacción variables.	47
5. Conclusiones	55
6. Bibliografía	56
Anexos	63
Anexo A: Difractogramas de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	63

Anexo B: Series de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) obtenidas a partir de diferentes relaciones estequiométricas PtCl <sub>2</sub> : NaBH <sub>4</sub>	70
Anexo C: Tarjetas de difracción de rayos-X.	74

## Abreviaturas empleadas

AgCl	Cloruro de plata(I)	nm	Nanómetros
Ag	Plata	m	Metros
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de aluminio (III)	min	Minutos
Au	Oro	mg	Miligramos
°C	Grados centígrados	mL	Mililitros
C	Carbono	mm	Milímetros
CA	Carbón activo	mmHg	Milímetros de mercurio
cm	Centímetros	mmol	Milimol
Cu	Cobre	MPa de H <sub>2</sub>	Presión en megapascal de hidrógeno
EG	Etilenglicol	Pt(0)	Platino cerovalente
Fe	Hierro	PtCl <sub>2</sub>	Cloruro de platino(II)
g	Gramos	PtO	Óxido de platino (II)
h	Horas	PtO <sub>2</sub>	Óxido de platino (IV)
KPa	Kilopascal	rpm	Revoluciones por minuto
KV	Kilovolt	s	Segundos
L	Litro	Sn	Estaño
Na[AuCl <sub>4</sub> ]	Tetracloroaurato de sodio (III)	SiO <sub>2</sub>	Óxido de silicio (IV)
NaBH <sub>4</sub>	Borohidruro de sodio	TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanium (IV)
NPs	Nanopartículas	TBME	Ter butil metil éter
		Zn	Zinc

## Contenido de Figuras y Tablas

### Capítulo 2

- Figura 2.1.1 Ejemplos de cerámica de lustre.
- Figura 2.1.2 Fotografías de la copa de Licurgo
- Figura 2.1.3 Comparación del efecto del tamaño y forma de las nanopartículas en la coloración de vidrios de colores
- Figura 2.1.4 Cinco muestras embotelladas originales preparadas por Michael Faraday.
- Figura 2.2.1 Órdenes de magnitud con ejemplos.
- Figura 2.3.1.1 Esquema de los diferentes métodos de síntesis de las nanopartículas.
- Figura 2.3.2.1 Fotografía de Wilhelm Ostwald
- Figura 2.5.1 Caja de Tebas, 700 a. C
- Tabla 2.5.1 Características químicas y físicas del Platino.
- Figura 2.5.2 Platino
- Esquema 2.5.1 Reacciones para producción de ácido nítrico.
- Esquema 2.5.2 Reacción de reducción de oxígeno utilizando electrocatalizador de platino.
- Esquema 2.5.3 Reacción de síntesis de Fischer-Tropsch.
- Figura 2.5.3 Ejemplo de catalizador usado en el proceso de Fischer-Tropsch.
- Esquema 2.5.4 Reacción de hidrogenación de benceno.
- Esquema 2.5.5 Reacción de reducción de fenoles.
- Figura 2.5.4 Ejemplo del convertidor catalítico en el sistema automovilístico.
- Esquema 2.5.6 Reacciones de oxidación de CO<sub>2</sub> sobre el catalizador de Platino.
- Figura 2.5.5 Ejemplo de reacciones de aplicación de las nanopartículas de platino como catalizador en la síntesis de materias primas o sustancias a partir de biomasa.
- Tabla 2.5.2 Resultados de reacciones de aplicación de las nanopartículas

de platino como catalizador con diferentes soportes en la síntesis de materias primas o sustancias a partir de biomasa.

- Figura 2.6.1 Celulosa: biopolímero natural.
- Figura 2.6.2 Métodos de síntesis y algunas aplicaciones del EG.
- Tabla 2.6.1 Composición de la cáscara de cacahuete.
- Figura 2.6.3 Fotografía de cáscara de cacahuete.

### Capítulo 3

- Tabla 3.2.1 Relaciones de nanopartículas de Pt(0): PtCl<sub>2</sub>: NaBH<sub>4</sub>
- Figura 3.2.1 Diagrama experimental: Obtención de nanopartículas de Pt(0).
- Figura 3.3.1 Diagrama experimental: Preparación de las muestras de materia orgánica para estudio de factibilidad de generación de biocombustibles
- Figura 3.4.1 Diagrama experimental: Aplicación de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de biocombustibles.

### Capítulo 4

- Figura 4.2.1.1 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:0.5, 1:1.5 y 1:3
- Tabla 4.2.1.1 Diámetros de las relaciones de nanopartículas de Pt(0)
- Figura 4.2.2.1 Espectro de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de: a) 1:0.5, b) 1:1.5 y 1:3
- Figura 4.2.2.2 Fotografía de la muestra en el espectro de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:0.5.
- Figura 4.2.3.1 Micrografías obtenidas por Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas de Pt(0), obtenidas a partir de una relación estequiométrica Pt(II): BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:0.5
- Figura 4.2.3.2 Histograma de nanopartículas de Pt(0), obtenidas a partir de una relación estequiométrica Pt(II): BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:0.5
- Figura 4.2.3.3 Micrografías obtenidas por Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas de Pt(0), obtenidas a partir de una relación estequiométrica, Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:1.5
- Figura 4.2.3.4 Micrografías obtenidas por Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas de Pt(0),

obtenidas a partir de una relación estequiométrica Pt(II): BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:3

- Figura 4.3.1 Cromatograma de la reacción de las nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II): BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:0.5 con la biomasa.
- Tabla 4.3.1 Resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol para los sistemas nanoparticulados obtenidos de las relaciones estequiométricas; Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5; 1:1.5 y 1:3.
- Figura 4.3.2 Gráfica de resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol de relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5; 1:1.5 y 1:3.
- Figura 4.3.3 Obtención de etilenglicol a partir del refinamiento de petróleo crudo: a) medio ácido y b) medio básico.
- Tabla 4.4.1 Resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas, a temperatura constante de 55°C y a tiempo de reacción variable, para la obtención de etilenglicol.
- Figura 4.4.1 Gráfica de resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3, a temperatura constante de 55°C y a tiempo de reacción variable.
- Tabla 4.4.2. Resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas, a tiempo constante de 35 h y a temperatura de reacción variable, para la obtención de etilenglicol
- Figura 4.4.2 Gráfica de resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3, a tiempo de reacción constante de 35 h y a temperatura de reacción variable.
- Figura 4.4.3 Reacción de obtención del EG aplicando las nanopartículas de platino como catalizador a partir de biomasa.

## Anexo A

- Figura A.1 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:0.5
- Figura A.2 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:1
- Figura A.3 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:1.5
- Figura A.4 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:2
- Figura A.5 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:2.5
- Figura A.6 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:3
- Figura A.7 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:4
- Figura A.8 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:5

- Figura A.9 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:6
- Figura A.10 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:7
- Figura A.11 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:8
- Figura A.12 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:9
- Figura A.13 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación 1:10

## **Anexo B**

- Figura B.1 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:0.5
- Figura B.2 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:1
- Figura B.3 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:1.5
- Figura B.4 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:2
- Figura B.5 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:2.5
- Figura B.6 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:3
- Figura B.7 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:4
- Figura B.8 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:5
- Figura B.9 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:6
- Figura B.10 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:7
- Figura B.11 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:8
- Figura B.12 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:9
- Figura B.13 Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:10

## **Anexo C**

- Figura C.1 Tarjeta de difracción de rayos X de polvos: Pt(0)
- Figura C.2 Tarjeta de difracción de rayos X de polvos: PtO
- Figura C.3 Tarjeta de difracción de rayos X de polvos: PtO<sub>2</sub>

## Objetivos

### Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de platino(0) mediante un método sencillo y de bajo impacto para el medio ambiente, para probar su reactividad en la obtención de etilenglicol a partir de cáscara de cacahuate.

### Objetivos particulares

- o Sintetizar y caracterizar nanopartículas de platino(0) en ausencia de disolventes, mediante el método mecanoquímico.
- o Evaluación de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas, en la reacción de obtención de etilenglicol a partir de cáscara de cacahuate.

## Hipótesis

Se sabe que el método de síntesis mecanoquímico de nanopartículas es un método sencillo, de bajo impacto al ambiente, en su utilización es ausente de utilizar disolventes; por lo que al aplicarlo en síntesis de obtención de nanopartículas de Pt(0) se espera obtener nanopartículas de Pt(0) de poca variabilidad de tamaño de diámetro, de formas regulares y estar ausentes de óxidos.

Se sabe que, el uso de nanopartículas de Pt(0) sintetizadas con el método mecanoquímico en reacciones catalíticas como catalizador con biomasa (cáscara de cacahuate), se reduce la energía de activación para reducir las cadenas de celulosa; por lo que se espera obtener productos como el etilenglicol, esto en una sola etapa, a diferencia de otros procesos en los que existen más etapas.

## Justificación

En la síntesis de nanopartículas de metales nobles por diferentes métodos desarrollados a lo largo de la historia se ha tratado de mejorar la obtención de materiales con diámetros más pequeños, con formas regulares, reducción en la cantidad de disolventes y de largos tiempos de reacción, así como evitar la formación de óxidos y subproductos. El método mecanoquímico que se va a utilizar en este proyecto, cumple con estas características. Mismo que será empleado para obtener las nanopartículas de Pt(0), que serán empleadas para ser usadas como catalizador en la reacción de obtención de etilenglicol; a partir de cáscara de cacahuete, como biomasa. Todo ello para reducir la cantidad de reacciones intermedias en la generación de etilenglicol, utilizando un desecho, para obtener un método más amigable con el medio ambiente y de menor costo.

## Resumen

El presente trabajo informa de los procesos realizados en la síntesis práctica, en tiempo corto, de bajo costo y con baja cantidad de disolventes para obtener nanopartículas de platino cerivalentes utilizando como método de síntesis, el mecanoquímico. Por medio de este método, que fue estudiado desde hace décadas, es posible la obtención nanopartículas de diámetros pequeños, en ausencia de óxidos y subproductos.

Las nanopartículas obtenidas por este método fueron caracterizadas por difracción de rayos X de polvos, Espectroscopía de dispersión Raman y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Una vez obtenidas y caracterizadas las nanopartículas de platino, se realizaron estudios en la obtención de etilenglicol a partir de biomasa producto de cáscara de cacahuete, la que se considera como un desecho de consumo particular e industrial. Los resultados obtenidos del estudio de reactividad se llevaron a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a masas, en donde se corroboró la obtención de etilenglicol en pequeñas cantidades pero en reacción directa entre la biomasa y las nanopartículas de Pt(0).

## 1. Introducción

A lo largo de la historia, las nanopartículas han jugado un papel muy importante en la naturaleza, como también en la creación de materiales que ha creado la humanidad en procesos desde las primeras civilizaciones hasta las síntesis en laboratorios modernos que por consecuencia se han estudiado diversos métodos de síntesis para la obtención de éstas.

A lo que las nanopartículas por sus particulares características y su tamaño submicroscópico, se han aplicado en diversas áreas como la catálisis, medicina, ingeniería, remediación del ambiente, etc.

En este trabajo se revisará brevemente a las nanopartículas en la historia, conceptos, características generales, sus métodos de síntesis, métodos de caracterización; teniendo como trabajo experimental la síntesis de nanopartículas de platino cero-valente por el método de síntesis mecanoquímico, realizando la caracterización por diferentes técnicas, finalizando con la aplicación en la obtención de etilenglicol.

En el capítulo 2, se explica el papel de las nanopartículas de Pt(0), partiendo de los antecedentes históricos, concepto y características generales, métodos de síntesis de nanopartículas (en especial el método de síntesis mecanoquímico). Se incluye una descripción general del platino con antecedentes históricos, características químicas, físicas y, aplicaciones.

En el capítulo 3, se describe la metodología experimental empleada.

En el capítulo 4, se muestran los resultados de las técnicas de caracterización empleadas para analizar las nanopartículas de Pt(0) obtenidas; así como los resultados de la aplicación de las nanopartículas de Pt(0) en estudios de reactividad, para lo obtención de etilenglicol. Para finalizar, el capítulo 5, está dedicado a las conclusiones.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Antecedentes históricos

En la naturaleza se encuentran compuestos orgánicos (proteínas, polisacáridos, virus, entre otros), compuestos inorgánicos (oxihidróxidos de hierro, aluminosilicatos, metales, entre otros) y los que son producidos por el clima, erupciones volcánicas, incendios forestales o procesos microbianos. [2,3]

A través de la historia de la humanidad, las primeras civilizaciones y los siglos posteriores de la historia han utilizado las nanopartículas, especialmente las metálicas para diversas aplicaciones como en la pigmentación de cerámicas vidriadas, vidrio, entre otras; como se puede observar en la Figura 2.1.1. [4,5]

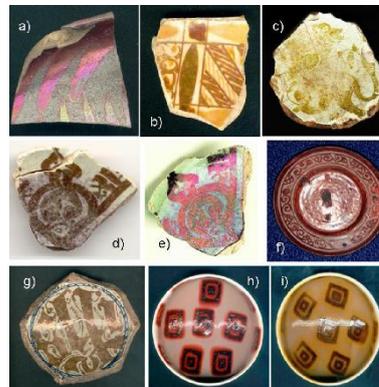


Figura 2.1.1 Ejemplos de cerámica de lustre, en donde se utilizaron nanopartículas de  $\text{Cu}(0)$  y  $\text{Ag}(0)$  (dependiendo las cantidades en las mezclas y el diámetro de las mismas, resultaban los diferentes colores). a y b) fragmentos policromos de Susa (Abasí, siglo 9); c-e) fragmentos fatimíes que representan a un león o a un leopardo (c) y una palmeta (d, e) objeto obtenido de las excavaciones de Fustat (siglo 12, El Cairo, Egipto); a la derecha, muestra del cambio de color de marrón (luz de dispersión) a rosa (posición especular) en la izquierda. Este cambio es producido por las nanopartículas de plata; f) rojo hispano-morisco y g) cerámica mudéjar (siglo 16, Andalucía; colección del Museo de Sèvres); h) e i) cerámicas modernas con lustres de rojo y oro de Eva Hundum (Fotografía, Ph. Colombar). Imagen tomada de [4,5].

Las decoraciones con nanopartículas dentro de las antiguas culturas en donde las nanopartículas metálicas son capaces de colorear el vidrio fueron utilizadas por los romanos, en donde se emplearon las nanopartículas de oro para introducir un llamativo color rojo al vidrio, también llamado cristal de rubí. Uno de los mejores ejemplos de tal cristal de rubí es la Copa Licurgo en el Museo Británico [9] (Fig. 2.1.2) creada en el siglo IV; aparece con un color verde en la

luz del día (Fig. 2.1.2 izquierda), pero cambia a rojo (Fig. 2.1.2 derecha), cuando se ilumina desde el interior. [6,7]



Figura 2.1.2 Fotografías de la copa de Licurgo, que presenta un color diferente dependiendo de si se está iluminado externamente (izquierda) o internamente (derecha), este efecto es dado por las nanopartículas de Au(0). Tomada de [6,7].

Un hecho interesante sobre el uso de nanopartículas de oro en vidrio rubí es que después de los romanos la tecnología fue olvidado, y sólo fue redescubierto en Europa en el siglo XVII. Aunque el nacimiento de vidrio y de esmalte de colores a base de oro se atribuye a Andreas Cassius, que posteriormente recibió el nombre de púrpura de Cassius, la preparación de oro coloidal con un compuesto de estaño se había descrito varios años antes por Johann Rudolph Glauber. [8]

A partir del descubrimiento del cristal de rubí, el hombre comenzó a realizar más avances en el campo de la vidriería como lo podemos percibir durante la Edad Media, donde los ejemplos más representativos son los vitrales de las catedrales, donde los colores vivos fueron controlados por el tamaño y la forma (o forma) de las nanopartículas de oro y plata. Los antiguos fabricantes de cristal de colores sabían que al poner diferentes y pequeñas cantidades de oro y plata en el vidrio, podría producirse el rojo y el amarillo que se encuentra en los vitrales. Del mismo modo, los científicos y los ingenieros de hoy han encontrado que se necesitan sólo pequeñas cantidades de una nanopartícula, colocado con precisión, para cambiar las propiedades físicas de un material como se puede ver en las imágenes de vitrales de la Figura 2.1.3. [10]

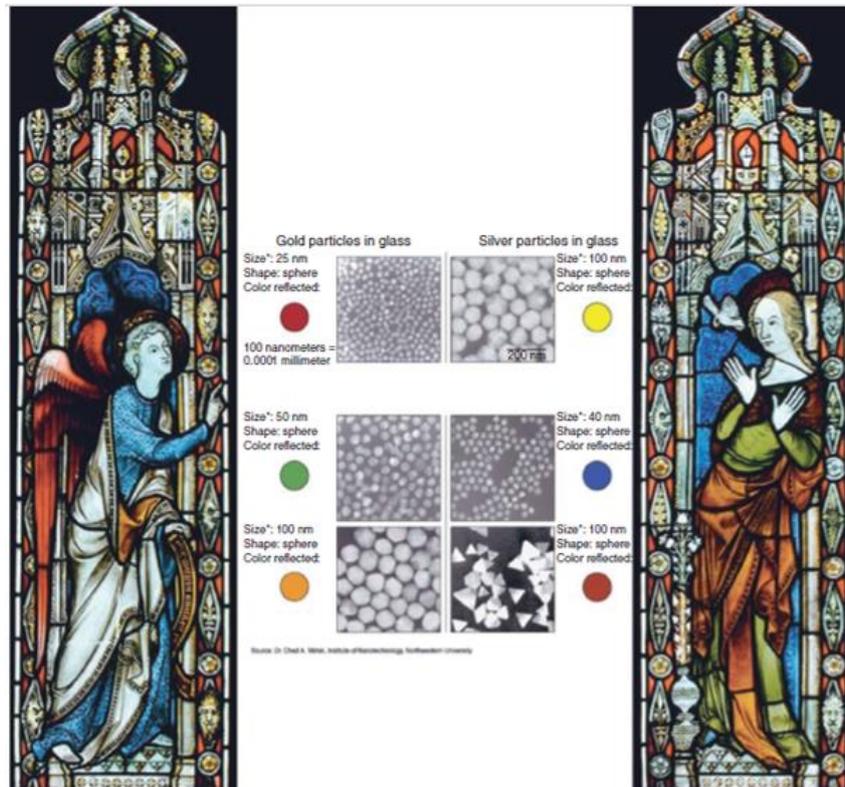


Figura 2.1.3 Comparación del efecto del tamaño y forma de las nanopartículas Au(0) y Ag(0) en la coloración de vidrios de colores (Stained Glass Museum, Gran Bretaña). Tomada de [10].

En los posteriores años en la síntesis, modificación, propiedades, y el montaje de las nanopartículas de metal, se utilizó una amplia variedad de disolventes y otros sustratos que influenciaron a las posteriores investigaciones.

Las investigaciones de nanopartículas hechas por Michael Faraday hace aproximadamente 150 años, fue uno de los trabajos científicos que resaltó a las nanopartículas mediante estudios sistemáticos sobre la interacción de la luz con nanopartículas metálicas. Este estudio puede considerarse como el comienzo de la química coloidal moderna y el surgimiento de la nanociencia y la nanotecnología. [11] En 1857 presentó su trabajo sobre “Relaciones experimentales de Oro (y otros metales) en la “Royal Society de Londres”. [12] Faraday preparó sus dispersiones coloidales de oro en un sistema de dos fases que consiste en una disolución acuosa de una sal de oro y una disolución de fósforo en disulfuro de carbono. Después de un corto tiempo de reacción el color amarillo brillante de la disolución de  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$  se convirtió en una característica color rubí de nanopartículas de oro como se observa en la Figura 2.1.4



Figura 2.1.4 Cinco muestras embotelladas de dispersiones coloidales de Au(0) preparadas por Michael Faraday. Tomada de [13].

La producción industrial de los nanomateriales vio sus orígenes en el siglo XX con materiales tales como las nanopartículas de negro de carbón (hollín neumático) que se han utilizado en la fabricación de neumáticos de caucho de automóviles desde el principio del siglo XX. Pigmentos tales como  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  han sido preparados por un método de combustión de alta temperatura. En los últimos años se ha empleado de radiación de microondas en la síntesis de nanopartículas. La tecnología actual que se ocupa de las nanopartículas, o, simplemente, la nanotecnología, comenzó desde el fenómeno óptico especial y el establecimiento de una teoría para describir los diversos fenómenos físicos que fueron seguidos con posterioridad a la elaboración de instrumentos analíticos. [14] Estos hallazgos abren la posibilidad de adaptar las propiedades químicas y físicas de un material, para obtener nuevas aplicaciones y propiedades como resultado de controlar el tamaño de los materiales y la forma en una escala de nanómetros en vez de la alteración de la composición. [15] En consecuencia, los desarrollos de rutas avanzadas de síntesis no sólo ofrecen control sobre la composición, sino también sobre el tamaño de partícula, distribución de tamaño, forma y superficie. [14]

## 2.2 Concepto y características generales

La nanopartícula es el componente más importante en la fabricación de una nanoestructura, y es mucho más pequeño que el mundo de los objetos cotidianos que son descritos por las leyes del movimiento de Newton, pero más grande que un átomo o una molécula simple que se rige por la mecánica cuántica, es decir, es la unidad con al menos una dimensión medida en nanómetros (nm;  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) (Figura 2.2.1).

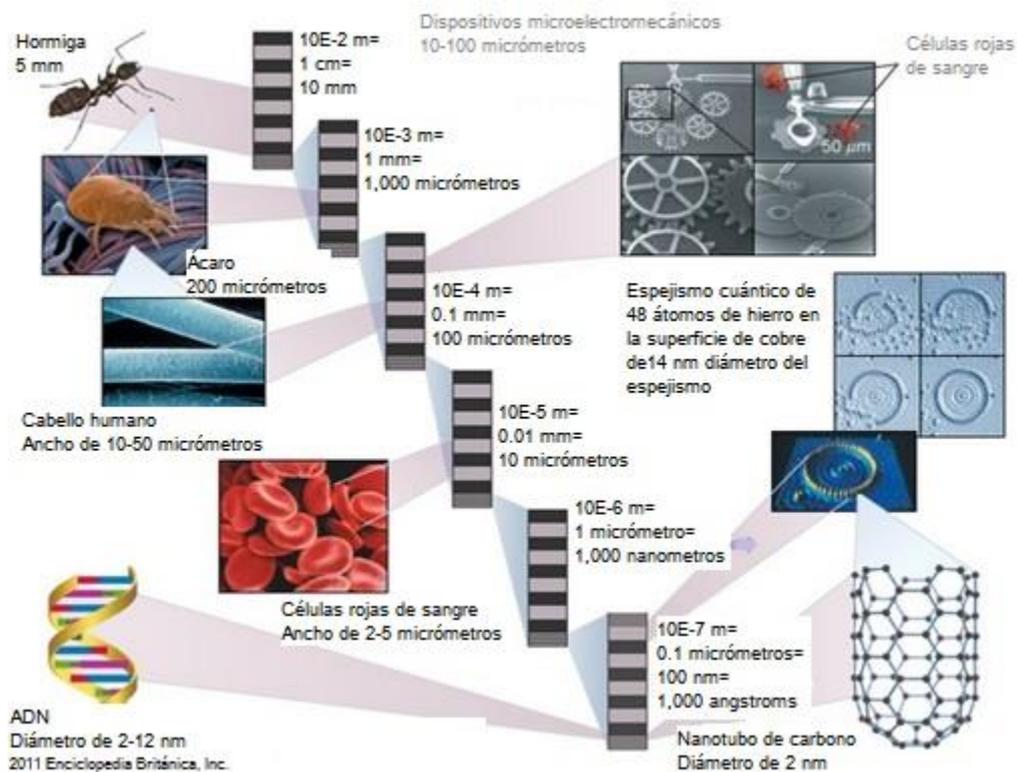


Figura 2.2.1 Órdenes de magnitud con ejemplos (1 cm hasta 100 nm) con ejemplos biológicos y mecánicos en donde se localizan las nanopartículas. Tomada de [16].

En general, el tamaño de una nanopartícula posee al menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm; las nanopartículas metálicas tienen diferentes propiedades físicas y químicas en comparación con las propiedades de estos mismos metales a granel (por ejemplo, puntos de fusión más bajos, las áreas superficiales específicas más altas, propiedades ópticas específicas, resistencia mecánica, y magnetizaciones específicas). Las nanopartículas fabricadas pueden encontrar aplicaciones prácticas en una variedad de áreas, incluyendo la medicina, la ingeniería, la catálisis y la remediación ambiental. [14,16]

## 2.3 Métodos de síntesis de nanopartículas

### 2.3.1 Métodos generales de síntesis de nanopartículas

Los métodos de síntesis de nanopartículas se dividen en dos enfoques que han sido conocidos en la preparación de las nanopartículas, desde la antigüedad: 'top-down' (descomposición) y 'bottom-up' (construcción) (Figura 2.3.1.1).

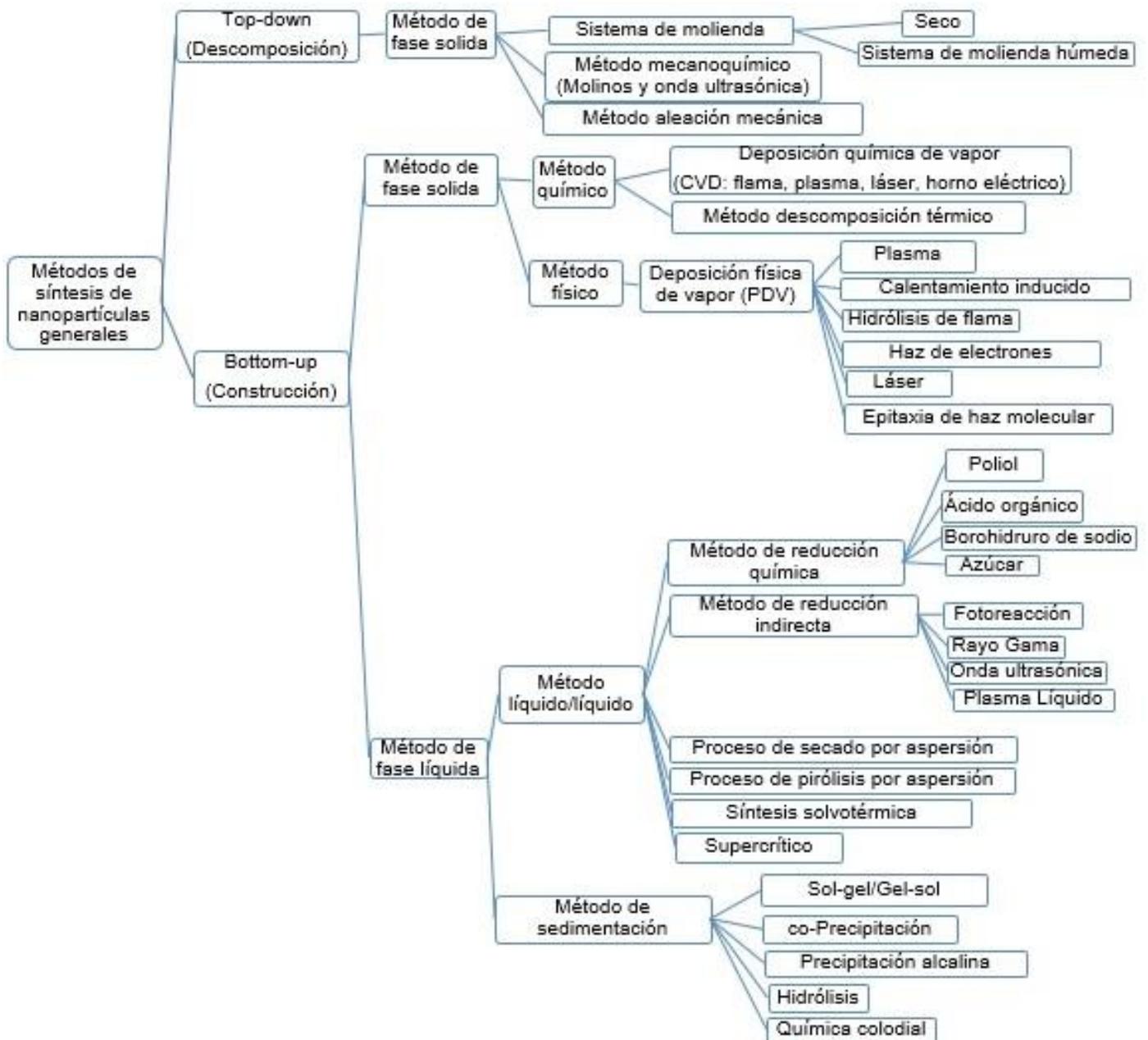


Figura 2.3.1.1 Esquema de los diferentes métodos de síntesis de nanopartículas, desde la aproximación de 'bottom up' y 'top down'. Tomada de [14].

Los métodos 'top-down' es por medio de descomposición mediante la aplicación de fuerza externa a un sólido que se transforma en partículas más pequeñas.

Los métodos 'botton-up' es por medio de construcción que se realizan a partir de gases o líquidos que por transformaciones atómicas o condensaciones moleculares se transforman en nanopartículas.

Aunque varios métodos se han resumido anteriormente, hay algunas características a considerar que son comunes a todos los métodos. Es decir, la síntesis de nanopartículas requiere el uso de un dispositivo o proceso que cumple las siguientes condiciones:

- el control de tamaño de partícula, distribución de tamaño, forma, estructura cristalina y distribución de la composición
- mejora de la pureza de las nanopartículas (impurezas inferiores)
- control de la agregación
- la estabilización de las propiedades físicas, estructuras y reactivos
- mayor reproducibilidad
- aumento de la producción en masa, la ampliación y menores costos

### 2.3.2 Método de síntesis mecanoquímico

Este método, se refiere a las reacciones, normalmente de sólidos, inducidas por la entrada de energía mecánica, generada mediante molienda en molinos. Puede promover reacciones entre sólidos rápida y cuantitativamente, con ningunas cantidades nominales de disolventes o sólo añadidas. [17] A Wilhelm Ostwald (1853-1932) (Figura 2.3.2.1), se le atribuye la clasificación de mecanoquímica como una de las cuatro subdisciplinas de la química (junto a la termoquímica, electroquímica y fotoquímica) cada uno basado en un tipo diferente de energía. [23]



Figura 2.3.2.1 Fotografía de Wilhelm Ostwald (1853-1932), se le atribuye la clasificación de mecanoquímica como una de las subdisciplinas de la química.

Los métodos mecanoquímicos moleculares, particularmente co-cristalización, desarrollado en los años 1980 y 1990; mostraron que la mecanoquímica no era solamente una manera general de hacer cocristales, sino también que podría dar productos que no pueden obtenerse por métodos basados en disoluciones. En síntesis orgánica, en los años 1980 y 1990, se han publicado varias reacciones sin disolventes entre sólidos [27], aunque éstas a menudo involucran molienda, seguido de calentamiento y puede ocurrir a través de fases fundidas. [28] En las áreas de orgánica, organometálica, [29] y síntesis supramolecular (incluyendo cocristales) [30] los tipos de reacciones mecanoquímicas realizadas y los productos obtenidos se han ampliado considerablemente en los últimos diez años.

## ***2.4 Técnicas de caracterización para nanopartículas***

La caracterización de nanopartículas presenta a los científicos retos particulares. Al ser de un tamaño que es por lo menos de cuatro a siete veces más pequeño que la longitud de onda de la luz significa que las nanopartículas individuales no pueden ser detectados por el ojo humano, y son observables bajo microscopios ópticos sólo en muestras bajo ciertas condiciones. Las técnicas para detectar y caracterizar las nanopartículas se dividen en dos categorías: directas o “espacio real” e indirectas o “espacio recíproco”.

Las técnicas directas incluyen la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). Estas técnicas obtienen imágenes de las nanopartículas con las que se miden directamente tamaños e inferir la forma, pero se limitan a estudiar solamente unas pocas partículas a la vez. En general, estas técnicas pueden ser muy eficaces para la obtención de información básica sobre una nanopartícula.

Las técnicas indirectas usan rayos X o rayos de neutrones y obtienen su información mediante el análisis matemático de la radiación dispersa o difractada por las nanopartículas. Las técnicas de mayor relevancia para los nanomateriales son de pequeño ángulo de dispersión de rayos X (SAXS, por sus siglas en inglés) y la dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS, por sus siglas en inglés), junto con sus análogos específicos de la superficie GISAXS y GISANS, por sus siglas en inglés, donde GI es "incidencia rasante," y rayos-X o reflectometría de neutrones (XR/NR, por sus siglas en inglés). La ventaja de esas técnicas es que son capaces de muestrear de manera simultánea y dar un promedio de un gran número de nanopartículas y, a menudo no requieren ninguna preparación de la muestra particular.

## 2.5 Platino

El Platino es uno de los metales que se han utilizado desde la antigüedad hasta la actualidad, una de las primeras civilizaciones que utilizó este metal son los egipcios, para decoración de placas de escritura de jeroglíficos (Figura 2.5.1), otras antiguas civilizaciones del continente americano como los mayas, aztecas e incas lo usaban para la elaboración de joyas y piezas decorativas. [36]



Figura 2.5.1 Caja de Tebas, 700 a. C. decorada con jeroglíficos hechos de Platino. Tomada de [37].

El Platino es uno de los metales de transición, ubicado en la tabla periódica en el grupo 8 en conjunto con Iridio, Osmio, Paladio, Rodio, Rutenio, entre otros elementos, forman el grupo denominado metales nobles x. Las características químicas y físicas del platino, se resumen en la Tabla 2.5.1. [38, 39]



Figura 2.5.2 Platino: en estado natural (derecha) y cristales ultra puros: de 1 centímetro y 1 g (izquierda). Tomada de [38, 40].

Tabla 2.5.1 Características químicas y físicas del Platino.

<b>Características químicas y físicas</b>	
<b>Clasificación</b>	Platino es un metal de transición
<b>Color</b>	Blanco-plateado
<b>Símbolo</b>	Pt
<b>Número atómico</b>	78
<b>Peso atómico</b>	195.08 g/mol
<b>Estado</b>	Sólido
<b>Punto de fusión</b>	1768 °C, 2041 K
<b>Punto de ebullición</b>	3820 °C, 4093 K
<b>Densidad</b>	21.45 g/cm <sup>3</sup>
<b>Estructura</b>	Cúbica centrada en las caras
<b>Configuración electrónica</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
<b>N° electrones</b>	78
<b>N° protones</b>	78
<b>N° neutrones</b>	117

Las aplicaciones del Platino son diversas por su maleabilidad, ductilidad y por su resistencia a oxidarse en el ambiente (pero es corroído por compuestos halogenados, cianuros, etc.), lo que le da la denominación de metal noble, gracias a estas características, se emplea en los siguientes campos:

- Joyería
- Procesamiento químico: como catalizador general
- Eléctrica / electrónica: en cables y contactos de alta temperatura y no corrosivos
- Refinado de petróleo: como catalizador para el craqueo de petróleo crudo
- Odontología / Medicina: equipos y reconstrucciones
- Inversión: lingotes y monedas
- Etc.

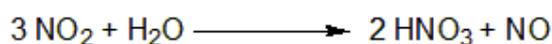
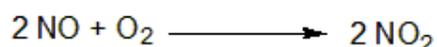
En el área de los nanomateriales, se ha empleado el Platino con éxito en los siguientes campos [41-44]:

- Antibióticos, antifúngicos para plástico, revestimientos nanofibras y textiles
- Efectos conductivos
- Nanopolvo magnético
- Electrocatalizadores
- Terapia contra el cáncer
- Membranas poliméricas
- Catalizadores

La aplicación más relevante del Platino es en reacciones catalíticas; algunos ejemplos, se describen a continuación:

- Síntesis del HNO<sub>3</sub>

La síntesis del HNO<sub>3</sub> se realiza por el método de Ostwald, que consiste en la oxidación catalítica del amoníaco a monóxido de nitrógeno (se usa como catalizador platino con un pequeño porcentaje de paladio o rodio), a una temperatura de 800°C, con una posterior oxidación del mismo a dióxido de nitrógeno para, finalmente, reaccionar con agua, produciendo ácido nítrico. Las reacciones se muestran en el Esquema 2.5.1. [72]



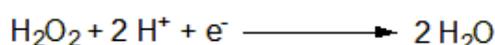
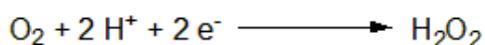
Esquema 2.5.1 Reacciones para producción de ácido nítrico.  
Tomado de [72].

- Electrocatálisis

En reacciones electroquímicas, las nanopartículas han tenido grandes participaciones, son utilizados como catalizadores, también llamados electrocatalizadores. Los electrocatalizadores se utilizan para aumentar la velocidad media de las reacciones sobre el cátodo y el ánodo en las celdas de combustible, el platino es utilizado comúnmente en éstas, usualmente se basa en nanopartículas de platino soportadas en partículas de carbono o platino sobre carbono negro (Pt/C). Un ejemplo donde es empleado como electrocatalizador es en la reacción de reducción de oxígeno (Esquema 2.5 2). [71, 73, 78]



ó



Esquema 2.5.2 Reacción de reducción de oxígeno utilizado como electrocatalizador de platino. Tomado de [73].

Otras reacciones electrocatalíticas de oxidación donde es utilizado como electrocatalizador es la reacción de oxidación de metanol, la reacción de oxidación de etanol [71] y la reacción de oxidación de CO [66,67].

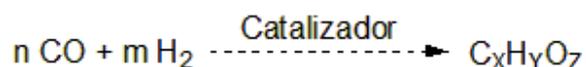
- Craqueo del petróleo crudo

En el craqueo del petróleo, el platino actúa como promotor dentro del catalizador (Figura 2.5.3), su finalidad es promover la reducción del metal y minimizar el envenenamiento de la superficie metálica durante la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch.



Figura 2.5.3 Ejemplo de catalizador usado en el proceso de Fischer-Tropsch. Tomado de [75].

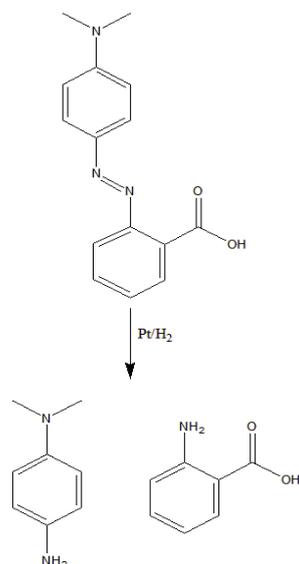
La reacción de síntesis de Fischer-Tropsch puede definirse como una oligomerización reductora de monóxido de carbono sobre un catalizador heterogéneo (Esquema 2.5.3) teniendo como productos parafinas, olefinas y productos oxigenados tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos y ésteres, etc.; dependiendo del catalizador utilizado. Está fue descubierta por los químicos alemanes Hans Tropsch y Franz Fischer, en el año 1920. [74, 75]



Esquema 2.5.3 Reacción de síntesis de Fischer-Tropsch. Tomada de [74,75].

- Hidrogenación para síntesis orgánica

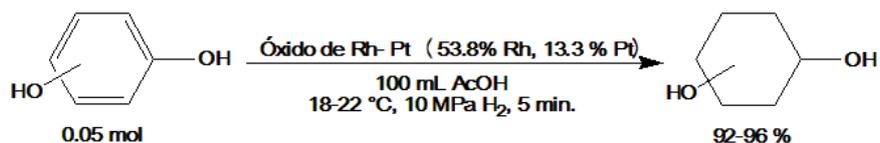
Para llevar a cabo reacciones de hidrogenación en síntesis orgánica, se utilizan comúnmente los metales del grupo del platino, como catalizadores; el platino fue uno de los primeros metales de transición en ser utilizado en este tipo de reacciones. El descubrimiento de la actividad catalítica del platino en este tipo de reacciones fue en 1863 por Debus, por medio de pasar vapor de ácido cianhídrico mezclado con hidrógeno sobre Platino Black, que producía metilamina. En la actualidad, se estudia su efectividad catalítica, tanto en su tamaño como en su geometría, por ejemplo, sobre el benceno. En el Esquema 2.5.4 se observa un ejemplo de esta reacción. [76,77]



Esquema 2.5.4 Reacción de hidrogenación de molécula que contiene benceno. Tomada de [77].

- Reducción de fenoles

En las reacciones de reducción con platino como catalizador, se tiene; la reacción de reducción de fenoles, donde Fichter y Stockers encontraron la reducción electrofónica de fenol a ciclohexanol (hexalina) en un cátodo de platino platinado. [80] Otro ejemplo de la reacción de reducción de fenoles es el informado por Zymalkowski y Strippel, donde obtienen ciclohexanodiolos con un rendimiento del 92-96% a partir de los dihidroxibencenos hidrogenados sobre óxido de rodio-platino en ácido acético a temperatura ambiente y 10 MPa de H<sub>2</sub> (Esquema 2.5.5). [76,79].



Esquema 2.5.5 Reacción de reducción de fenoles. Tomada de [76].

- Convertidores catalíticos de los automóviles

La aplicación catalítica del platino más común es en los convertidores catalíticos de los automóviles, donde se utiliza al Platino como catalizador en conjunto Paladio y Rodio, entre otros (Figura 5.2.3); la reducción de gases por medio de la conversión de gases nocivos producto de la combustión de la gasolina como hidrocarburos, gasolina cruda, óxidos de nitrógeno (NO y/o NO<sub>x</sub>) y monóxido de carbono (CO); a gases menos nocivos, para el medio ambiente, Figura 2.5.4. [66,67]

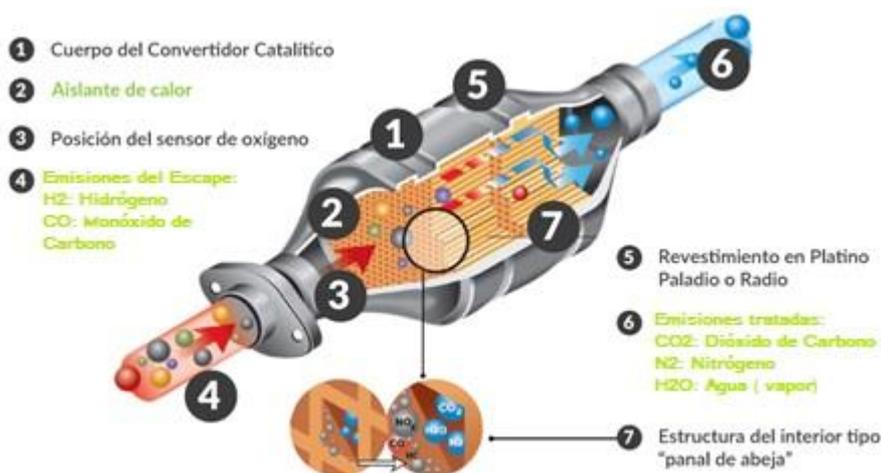
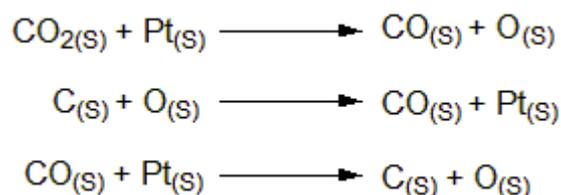


Figura 2.5.4 Ejemplo del convertidor catalítico en el sistema

automovilístico. Tomada de [65].



Esquema 2.5.6 Reacciones de oxidación de  $\text{CO}_2$  sobre el catalizador de Platino. Tomada de [66].

- Energías renovables

En las últimas décadas se ha estudiado más a profundidad las nanopartículas de platino en el área de las energías renovables, por ejemplo, como catalizador en la síntesis de materias primas o sustancias a partir de biomasa. [62-64]

En el artículo de Zheng y colaboradores [64], realizaron una recopilación de los diferentes catalizadores heterogéneos y homogéneos utilizados en reacciones de síntesis de sustancias a partir de biomasa con metales de transición, donde se describen las reacciones que se llevan a cabo con el tungsteno como catalizador (Figura 2.5.5), este es modificado en su estructura cristalina lo cual hace que sus electrones de capa d se contraigan y que tenga el comportamiento de la densidad electrónica que tienen los metales nobles o del grupo del platino; consecuentemente se observa que el platino como catalizador tiene un comportamiento similar en las reacciones con la biomasa.

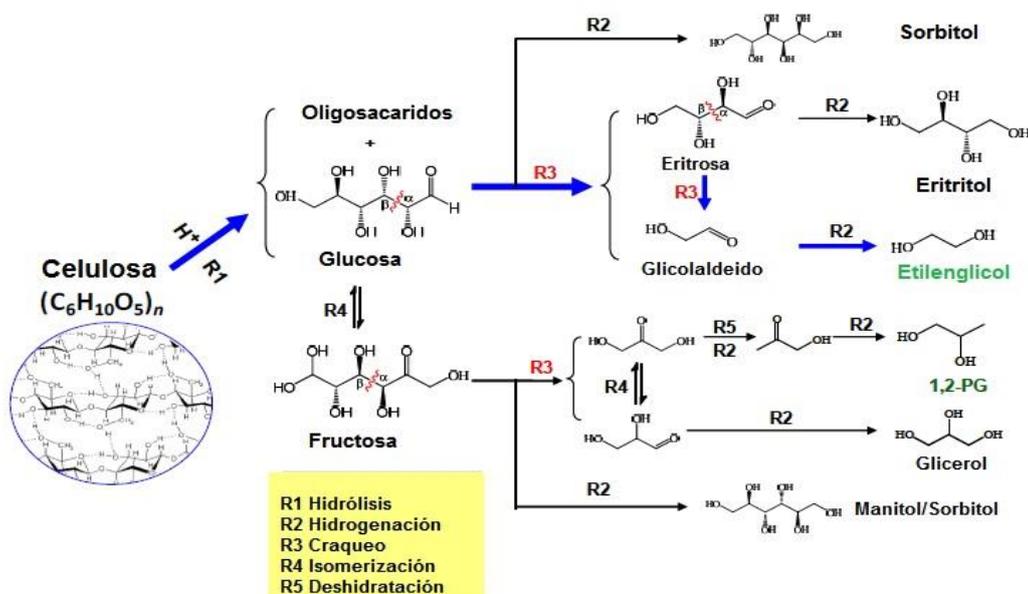


Figura 2.5.5 Ejemplo de reacciones de aplicación de las nanopartículas de tungsteno como catalizador en la síntesis de materias primas o sustancias a partir de biomasa. Tomada de [64].

Por la selectividad en el rompimiento del enlace C-C y la hidrogenación de los compuestos insaturados a EG y otros polioles se obtienen los productos se muestran en la Tabla 2.5.2. [64]

Tabla 2.5.2 Resultados de reacciones de aplicación de las nanopartículas de platino como catalizador con diferentes soportes en la síntesis de materias primas o sustancias a partir de biomasa. Tomada de [62-64].

Catalizador/ Condiciones de reacción	Conversión de la celulosa %	Etilenglicol	Sorbitol	Manitol	Eritritol	1,2- propilenglicol
2.5% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 190°C por 24 hrs	98	14.2	9.5	6.0	1.7	9.3
2.5% Pt/CA / 190°C por 24 hrs	66	8.2	3.2	1.5	1.0	5.9

La conversión de la celulosa está determinada por el paso lento de la reacción que se da en la reacción de hidrólisis de la celulosa, y en consideración se llevan a cabo reacciones paralelas en los diferentes sitios funcionales del catalizador por consecuente tenemos diferentes productos en que se transforma.

## 2.6 Biomasa

Los biocombustibles son combustibles de desechos de origen vegetal, que se conocen como biomasa, que por medio de tratamientos se transforman en productos con la finalidad de obtener energía (calor y luz). Al igual que los combustibles fósiles, los biocombustibles existen en formas sólidas, líquidas y gaseosas.

Se ha estado utilizando biocombustibles para fines domésticos desde la prehistoria como, por ejemplo, la madera que es quemada para que el calor cocine los alimentos, ilumine la noche, mantener los refugios o casas a temperaturas cálidas y para fabricación de utensilios y herramientas que han cubierto necesidades para el desarrollo de la humanidad. Antes del siglo XIX, la madera era el combustible predominante para la cocción y la calefacción y el aceite vegetal era el principal combustible para la iluminación en todo el mundo. Hoy en día, los combustibles fósiles son las principales fuentes de energía, satisfaciendo el >80% de la demanda. Sin embargo, los combustibles fósiles no

son renovables y sus reservas son limitadas. A las tasas de consumo actuales, el suministro de petróleo, gas natural y carbón sólo podrá durar otros 45, 60 y 120 años, respectivamente. [45]

La escasez de suministros y el aumento del precio de los combustibles fósiles, especialmente el petróleo, obligan al mundo a desarrollar alternativas de energía renovable. Además, se han liberado enormes cantidades de gases de efecto invernadero a partir del consumo de combustibles fósiles, elevando la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> desde el nivel preindustrial de 280 ppm hasta el presente, de casi 400 ppm y causando efectos desastrosos en el cambio climático. [46]

Una de las alternativas a nivel internacional, de las fuentes de energía renovables que se han desarrollado para la reducción de la emisión de gases invernadero son los biocombustibles, principalmente debido a la amplia disponibilidad de biomasa y teniendo existentes las tecnologías e infraestructura de producción de biomasa, siendo ésta la única materia prima para producir combustibles líquidos. [47]

El constituyente principal de la biomasa con mayor abundancia es la celulosa, con una producción global de 230 mil millones de toneladas/año [83]. La celulosa es un biopolímero natural, como se muestra en la Figura 2.6.1, que está compuesta de átomos C, H y O, además, la celulosa no es comestible y existe ampliamente en los residuos de la agricultura, por lo tanto, su utilización no impondrá un efecto negativo sobre el suministro de alimentos ni ocupará tierras agrícolas.

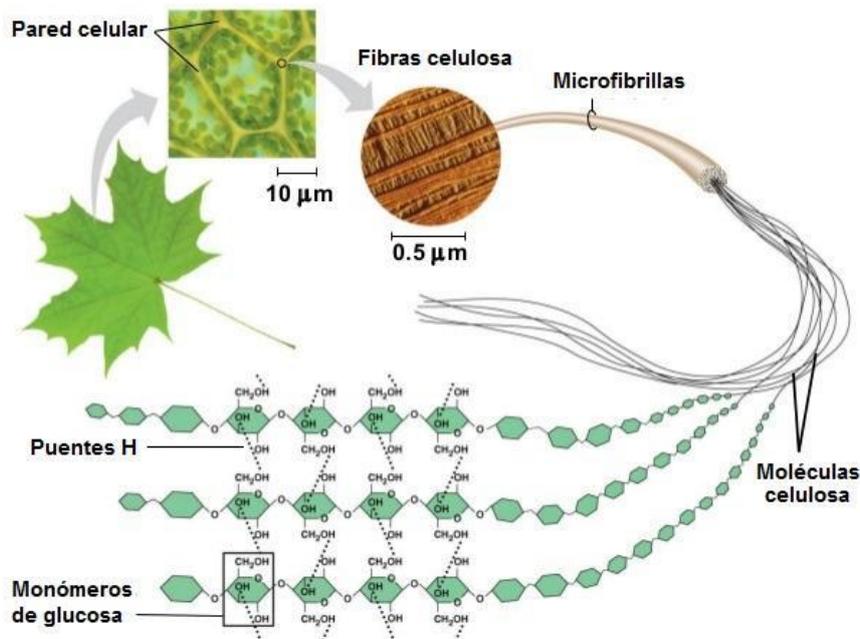


Figura 2.6.1 Celulosa: biopolímero natural. Tomada de [48].

En la última década, se ha dedicado un gran esfuerzo a la conversión catalítica de la biomasa celulósica en combustibles y sustancias químicas, que formaron un resurgimiento de la investigación tras el primer periodo del estudio en los años ochenta. [49]

De las conversiones catalíticas que se han estudiado en las últimas décadas, la que se dedica en este trabajo es la del compuesto de interés industrial, etilenglicol.

El etilenglicol (EG) es el diol de mayor volumen de producción con un consumo global de hasta 21 millones de toneladas/año. Es ampliamente utilizado en la síntesis de poliéster, anticongelante, etc. (Figura 2.6.2) y, se estima que tiene una demanda creciente en las próximas décadas. Actualmente el etilenglicol, se produce principalmente a partir de etileno del petróleo mediante procesos de oxidación catalítica selectiva e hidratación. Algunos esfuerzos recientes también se han hecho para la preparación catalítica de EG de carbón, que es también un recurso de carbono fósil. El uso de celulosa para sintetizar EG contribuye notablemente a solucionar la dependencia de los recursos energéticos fósiles y reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>. [50-54]

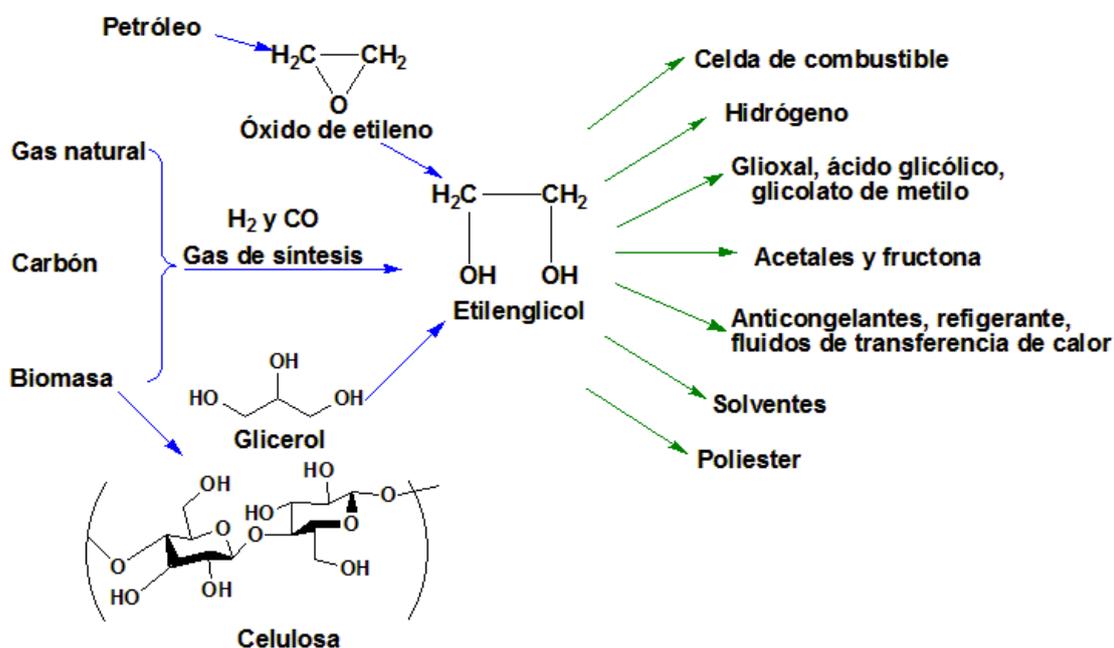


Figura 2.6.2 Métodos de síntesis y algunas aplicaciones del EG. Tomada de [63].

### **Cáscara de cacahuete**

La cáscara de cacahuete (Figura 2.6.3) es un importante desecho agroalimentario con una contribución de 0.1 millones de toneladas al total de los residuos agrícolas. Los constituyentes de la cáscara de cacahuete se muestran en la Tabla 2.6.1.

Tabla 2.6.1 Composición de la cáscara de cacahuete

<b>Constituyentes</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
Celulosa	35.7-40.5
Lignina	26.4-30.2
Hemicelulosas	14.7-18.7
Proteína	4.8-7.5
Carbohidratos	10.6-21.2
Minerales	4.3
Cenizas	2-5.9

Por su alto contenido en celulosa, hemicelulosa y carbohidratos es utilizada en la producción de biocombustibles y otras sustancias de interés industrial. [55, 56, 57]



Figura 2.6.3 Fotografía de cáscara de cacahuete. Tomada de [81].

### 3. Metodología experimental

#### 3.1 Reactivos y disolventes usados

Acetona, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (99.5 %, Meyer)

Agua tridestilada, H<sub>2</sub>O.

Borohidruro de sodio, NaBH<sub>4</sub> (99 %, Sigma Aldrich)

Cloruro de platino II, PtCl<sub>2</sub>

Cáscara de cacahuete

Ter-butil metil éter, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O (99%, Sigma Aldrich)

#### 3.2 Equipos empleados

Los espectros de rayos X de polvos obtenidos en el presente trabajo, se realizaron en un difractómetro de rayos X de polvos Siemens D5000, utilizando una radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), en el intervalo de  $2\theta$  de 0°-70°. Se realizaron en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México a cargo de Dra. Ana Leticia Fernández Osorio.

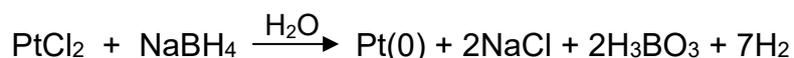
Los espectros Raman obtenidos en el presente trabajo, se realizaron en un espectroscopio vibracional Raman dispersivo AlmegaXR, Thermo-Nicolet; con una longitud de onda de 520 nm. La institución donde se realizaron los análisis fue en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) de Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la Universidad Nacional Autónoma de México a cargo de Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú.

Las mediciones de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución, informadas en el presente trabajo, se realizaron en un microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) Jeol-Jem 2010F Field Emission Electron Microscope y del controlador de cámara Gatan – Orius CCD; operado a 200 kV. La institución donde se realizaron los análisis fue en el Laboratorio Central de Microscopía (LCM), del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México a cargo del Fís. Roberto Hernández Reyes.

Las mediciones de cromatografía de gases, acoplada a masas, informadas en el presente trabajo, se realizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a masas: Shimadzu GCMS-QP2010 SE, con una columna SH-Rxi-5Sil MS 30 m x 0.25 mm; temperatura de horno de columna: 50 °C, temperatura de inyección de 200 °C, modo de inyección: dividido, tiempo de muestreo: 1 min, gas portador: Helio, control de modo de flujo: velocidad linear, presión: 57.4 KPa, flujo total: 13.6 mL/min flujo de columna: 1.05 mL/min, velocidad linear 37.2 cm/s, flujo de purga: 2 mL/min, relación de división: 10, tiempo total del programa: 25.67 min. Ubicado en el Laboratorio Nacional, MADiT a cargo del Dr. Leopoldo Ruiz Huerta.

### 3.2 Obtención de nanopartículas de platino cerivalentes

La obtención de nanopartículas de Pt(0) se lleva a cabo mediante el método mecanoquímico, por reducción de platino(II) a platino(0) con borohidruro de sodio, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Para determinar la influencia de la relación estequiométrica Pt(II)/BH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el tamaño de las nanopartículas obtenidas, se emplean 25 mg (0.094 mmol) de cloruro de platino(II) y, a partir de ésta, se varía la cantidad equimolar de borohidruro de sodio, de acuerdo a los valores descritos en la Tabla 4.2.1.

Tabla 3.2.1 Relaciones estequiométricas de Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Relación estequiométrica Pt(II):BH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NaBH <sub>4</sub> (g)
1:0.5	0.00181
1:1	0.00363
1:1.5	0.00544
1:2	0.00726
1:2.5	0.00907
1:3	0.01089
1:4	0.01452
1:5	0.01815
1:6	0.02177

1:7	0.02540
1:8	0.02903
1:9	0.03266
1:10	0.03629

Cada una de las mezclas correspondientes a cada una de las relaciones estequiométricas se muele durante 20 minutos en un mortero de ágata con pistilo. Después del tiempo de molienda, el sólido negro obtenido, se lava con agua destilada, 3 x 10 mL, seguido de un lavado con acetona, 2 x 5 mL, con ciclos de centrifugado de 3500 rpm durante 5 minutos. El polvo negro resultante se deja secar al vacío por 10 minutos.

Las nanopartículas así obtenidas, se caracterizan mediante difracción de rayos X de polvos, espectroscopia de dispersión Raman y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Por medio de los estudios de difracción de rayos X de polvos para cada una de las variaciones estequiométricas se obtiene el diámetro promedio de nanopartícula, estos fueron calculados por el método de Scherrer [61], de estos datos, la relación estequiométrica correspondiente a Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:0.5, es la que genera el valor de diámetro menor con respecto a las otras relaciones estequiométricas de; 4.20±1.91 nm.

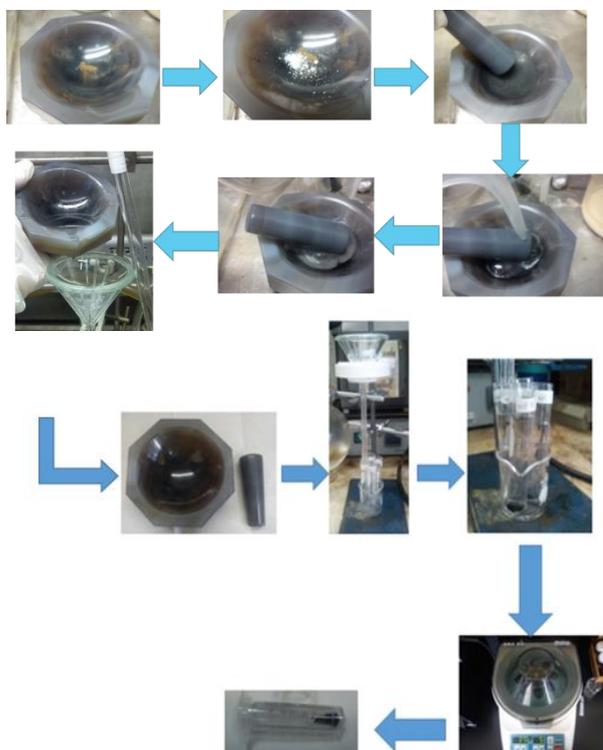


Figura 3.2.1 Diagrama de la obtención de nanopartículas Pt(0)

### 3.3 Preparación de las muestras de cáscara de cacahuete

La preparación de las muestras de cáscara de cacahuete se realiza de acuerdo a la metodología descrita por Punnadiyil et al., (2016). La cáscara de cacahuete se muele en una licuadora hasta obtener un polvo; el polvo obtenido se cierne a través del cernidor para obtener un polvo muy fino. A este polvo se le da un tratamiento alcalino: 25 g de polvo fino de cáscara, se agregan a un matraz de bola de fondo plano que contiene una disolución de NaOH (750 mL, 0.05 M) y se deja en agitación continua durante 2 h a 95 °C. Una vez concluido el tiempo de agitación, la mezcla obtenida se filtra; posteriormente se lava con agua destilada (3x150 mL) y se deja secar para su posterior uso en la reacción de obtención de etilenglicol.

El TBME se emplea en los estudios de reactividad las nanopartículas de Pt(0) para la obtención de etilenglicol, a partir de la separación de la celulosa de las de las muestras de materia orgánica pre-tratada. Este pre-tratamiento, se realiza de acuerdo al procedimiento informado por Crews y colaboradores [53]. destilando previamente el TBME; esta destilación se emplea para eliminar los compuestos inertes y el metanol excedente, ya que estos compuestos actúan como inhibidores de la reacción de obtención de etilenglicol. Este proceso se realiza mediante una destilación simple, a temperatura de 55 °C y a presión atmosférica de 585 mmHg.



Figura 3.3.1 Diagrama experimental. Preparación de las muestras de materia orgánica (cáscara de cacahuete).

### 3.4 Estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol

El estudio de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol, se realiza de acuerdo al procedimiento de Crews et al., (2014). Se colocan 2.0 g de polvo de cáscara de cacahuate; 0.00390 g (0.02 mmol) de las nanopartículas Pt(0) obtenidas de las relaciones estequiométricas Pt(II)/BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3 y 40 mL de TBME destilado en un tubo de reacción, durante 35 h, a una temperatura de 55 °C. Después del tiempo de reacción se retira de la parrilla de agitación magnética a que llegue a temperatura ambiente, se filtra y se caracteriza mediante cromatografía de gases acoplada a masas.

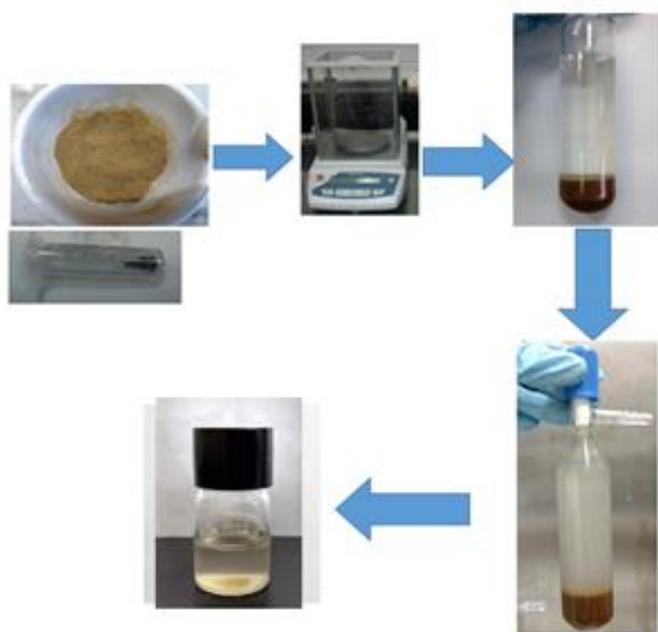


Figura 3.4.1 Diagrama experimental: Aplicación de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol.

### **3.5 Estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol a temperatura y a tiempo de reacción variables**

El estudio de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol a temperatura variable se realiza de acuerdo al procedimiento descrito por Crews [53]. Se colocan en un tubo de reacción: 2.0 g de cáscara de cacahuate pre-tratada, 0.00390 g (0.02 mmol) de las nanopartículas Pt(0) obtenidas de la relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5; 1:1.5 y 1:3 y, 40 mL de TBME recién destilado.

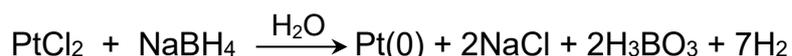
Manteniendo la temperatura de reacción constante en 55°C, se varía el tiempo de reacción en intervalos de tiempo de 35, 48, 96 y 120 h. Cuando finaliza el tiempo de reacción determinado, se retira la mezcla de reacción de la parrilla de agitación magnética, se filtra y el filtrado obtenido se analiza mediante cromatografía de gases acoplada a masas. Una vez determinado que el tiempo de reacción de 35 h en el que se detecta la producción de etilenglicol, se realiza el experimento para determinar la temperatura de reacción, esto es: con el tiempo de reacción previamente determinado de 35 h, se varía ahora la temperatura de reacción en 55, 60, 65 y 100°C. Cuando finaliza el tiempo de reacción, se retira la mezcla de reacción de la parrilla de agitación magnética, se filtra y el filtrado obtenido se analiza mediante cromatografía de gases acoplada a masas.

A partir de los resultados de las dos experimentaciones anteriores, se realiza el experimento a la temperatura de reacción constante de 80 °C y con tiempos variables de 60, 65, 72 y 96 h. Cuando finaliza el tiempo de reacción, se retira la mezcla de reacción de la parrilla de agitación magnética, se filtra y el filtrado obtenido se analiza mediante cromatografía de gases acoplada a masas.

## 4. Análisis y discusión de resultados

### 4.1 Obtención de nanopartículas de platino cerovalentes

Por medio del método de síntesis mecanoquímico se sintetizaron nanopartículas de platino cerovalentes, utilizando como agente reductor al  $\text{BH}_4^+$ , para reducción de Pt(II) a Pt(0) como lo describe la ecuación siguiente:



Al utilizar diferentes variaciones de la relación estequiométrica Pt(II): $\text{BH}_4^+$ , se obtienen diferentes rendimientos de NPs de Pt(0) (Tabla 4.1.1).

Tabla 4.1.1 Rendimientos de obtención de las relaciones de nanopartículas de Pt(0) por el método mecanoquímico.

Relación estequiométrica Pt(II): $\text{BH}_4^+$	Porcentaje de rendimiento de muestra 1	Porcentaje de rendimiento de muestra 2	Promedio de porcentaje de rendimiento
1:0.5	63.27	64.02	63.65
1:1	84.81	85.35	85.08
1:1.5	85.89	86.03	85.96
1:2	87.14	91.01	89.08
1:2.5	89.02	91.87	90.45
1:3	91.87	92.10	91.99
1:4	92.68	93.95	93.32
1:5	94.09	94.99	94.54
1:6	97.11	97.75	97.43
1:7	98.23	98.55	98.39
1:8	98.56	98.76	98.66
1:9	98.71	98.88	98.80
1:10	98.91	98.94	98.93

Como se puede observar, los mayores rendimientos, se obtuvieron con  $\text{BH}_4^+$  en exceso, lo que garantiza la reducción de Pt(II) a Pt(0).

## 4.2 Caracterización de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas

La caracterización de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas se realizó por medio de difracción de rayos X de polvos, espectroscopía de dispersión Raman y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Estas técnicas de caracterización se aplicaron a todas las muestras de NPs de Pt(0) obtenidas de las diferentes relaciones estequiométricas Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>, mencionadas en la metodología experimental.

### 4.2.1 Difracción de rayos X de polvos

Las nanopartículas obtenidas, se caracterizan mediante análisis de difracción de rayos X de polvos. Obteniéndose los siguientes difractogramas:

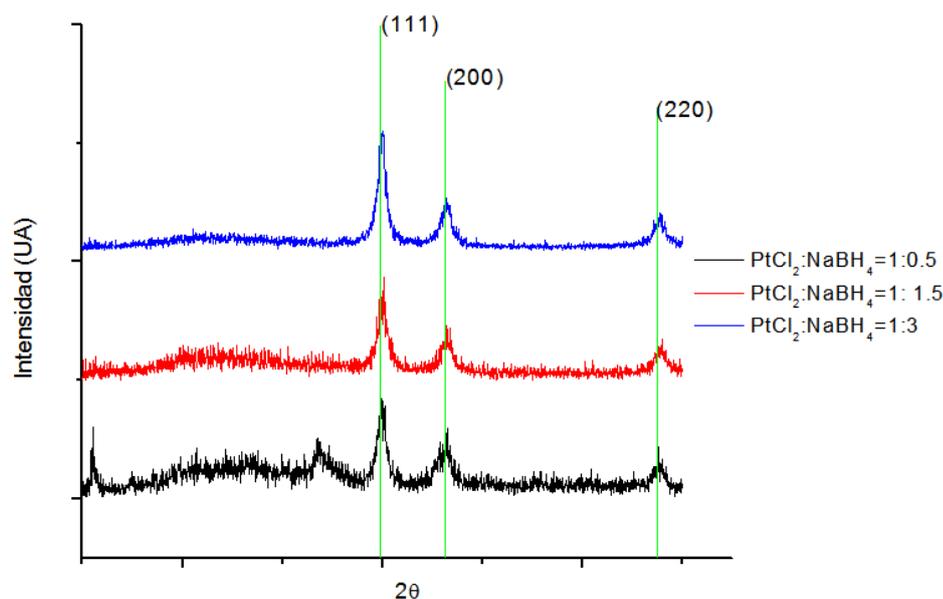


Figura 4.2.1.1 Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:0.5, 1:1.5 y 1:3, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

A partir de los difractogramas de nanopartículas de Pt(0), derivados de la variación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>, se extrajeron las anchuras de las señales

seleccionados a la altura media de éstos y los ángulos de Bragg; con estos datos y la ecuación de Scherrer [61] para obtener el diámetro de partícula promedio, se determinaron los diámetros de NP en cada una de las relaciones estequiométricas, listados en la Tabla 4.2.1.1

Ecuación de Scherrer para obtener el diámetro de partícula:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde:

d: Diámetro de la nanopartícula (nm)

K: Factor de forma de las nanopartículas, se consideró como 0.9, considerando forma esférica para las nanopartículas

$\lambda$ : Longitud de onda de la radiación (nm)= 0.15406 nm

$\theta$ : Ángulo de Bragg del pico considerado (rad)

$\beta$ : Anchura del pico seleccionado a la altura media

Tabla 4.2.1.1 Diámetro promedio de nanopartículas de Pt(0) obtenidas por el método mecanoquímico con diferentes relaciones estequiométricas Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>, obtenidos a partir de los espectros de difracción de rayos X de polvos, empleando la ecuación de Scherrer.

<b>Relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>Diámetro promedio (nm)</b>
<b>1:0.5</b>	<b>4.20±1.91</b>
<b>1:1</b>	<b>4.84±0.89</b>
<b>1:1.5</b>	<b>5.40±0.75</b>
<b>1:2</b>	<b>5.82±1.78</b>
<b>1:2.5</b>	<b>5.69±1.30</b>
<b>1:3</b>	<b>5.84±0.99</b>
<b>1:4</b>	<b>5.84±1.51</b>
<b>1:5</b>	<b>5.48±0.72</b>
<b>1:6</b>	<b>5.77±0.45</b>
<b>1:7</b>	<b>5.84±0.75</b>
<b>1:8</b>	<b>5.25±0.50</b>
<b>1:9</b>	<b>5.81±0.79</b>
<b>1:10</b>	<b>5.48±0.50</b>

Los diámetros promedio calculados se encuentran entre 4.20 nm y 5.84 nm. Se observa que en la relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> :1.0.5 se tiene un

diámetro promedio de  $4.20 \pm 1.91$  nm, pero al aumentar la relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>, también aumenta el diámetro promedio hasta 5.84 nm.

#### 4.2.2 Espectroscopía de dispersión Raman

Para determinar si las muestras de NPs de Pt(0) obtenidas, tienen óxido de platino detectadas por esta técnica, se determinaron los espectros de dispersión Raman a todas las nanopartículas de Pt(0) obtenidas de las diferentes relaciones estequiométricas, tomando 5 puntos de análisis por cada muestra.

Los espectros de dispersión Raman obtenidos, se muestran en la figura 4.2.2.1 así como un ejemplo de las fotografías de las muestras donde se realiza la espectroscopía Raman antes y después del análisis.

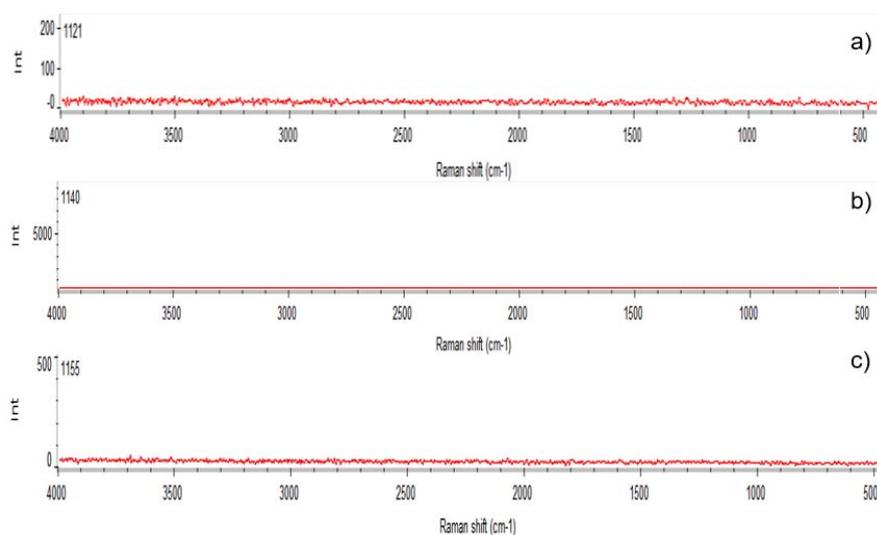


Figura 4.2.2.1 Espectro de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de: a) 1:0.5, b) 1:1.5 y c) 1:3.

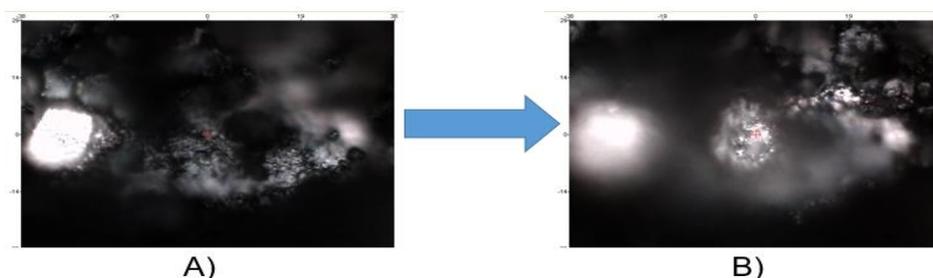


Figura 4.2.2.2 Fotografía de la muestra en el espectro de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:0.5: A) antes del análisis y B) después del análisis

En ninguno de los espectros obtenidos se observa la presencia de óxido de platino, mediante esta técnica espectroscópica.

#### 4.1.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La caracterización de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas se realizó por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), a todas las muestra de las diferentes relaciones estequiométricas que se mencionan en el anterior punto, obteniéndose las micrografías mostradas en las Figuras: 4.2.3.1, 4.2.3.3 y 4.2.3.4.

:

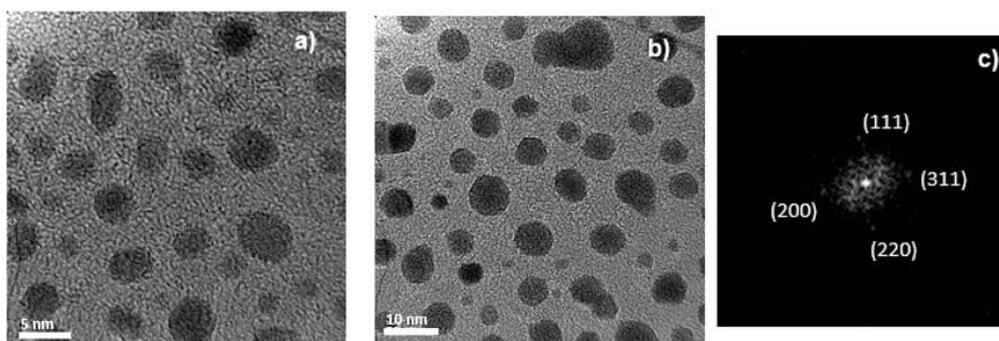


Figura 4.2.3.1 Micrografías obtenidas por Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas de Pt(0), obtenidas a partir de una relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:0.5 a) y, b) nanopartículas aisladas de diferentes tamaños. Se observan formas amorfas (tamaño de barra: a) 5 nm y b) 10 nm), c) nanocrystal aislado de Pt(0) con celda cúbica compacta (PDF# 04-802).

Se observa en la Figura 4.2.3.1 nanopartículas en su mayoría de forma esférica, aunque tenemos algunas amorfas y otras de geometría cubooctaédrica [68-71]. En esta muestra se observa baja aglomeración de las nanopartículas, lo que permitió un conteo estadístico de 150 nanopartículas. La mayor población medida se encuentran en un diámetro promedio de 4.26±0.9 nm. Mediante la transformada de Fourier se detectó que las NPs corresponden a Pt(0) con una celda cúbica compacta de acuerdo con la tarjeta PDF# 04-802.

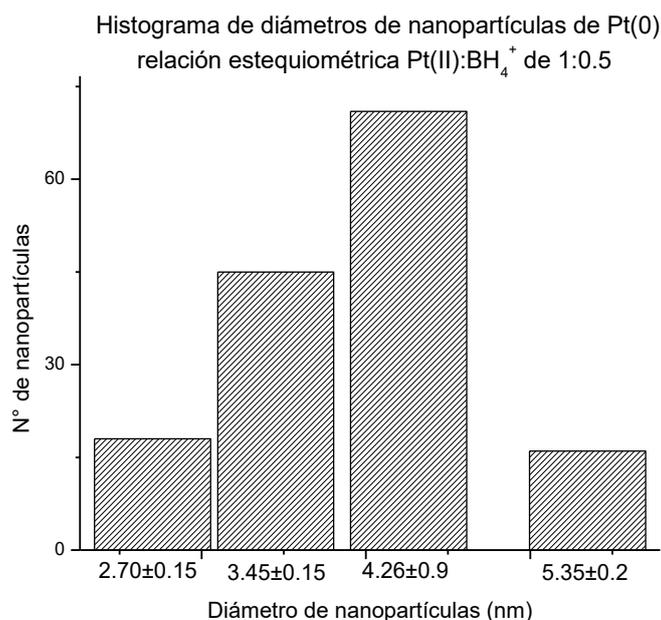


Figura 4.2.3.2 Histograma de nanopartículas de Pt(0), obtenidas a partir de una relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:0.5 con resultado de mayor número de nanopartículas de diámetro promedio de 4.26 ± 0.9 nm.

En las Figuras 4.2.3.3 y 4.2.3.4, se observa que las nanopartículas se encuentran aglomeradas, aunque, al realizarle un acercamiento, se observa que están compuestas de nanopartículas de tamaño de diámetro alrededor de 5 nm. Mediante transformada de Fourier se detectan nanocristales de Pt(0) con una celda cúbica compacta, de acuerdo con la tarjeta PDF# 04-802.

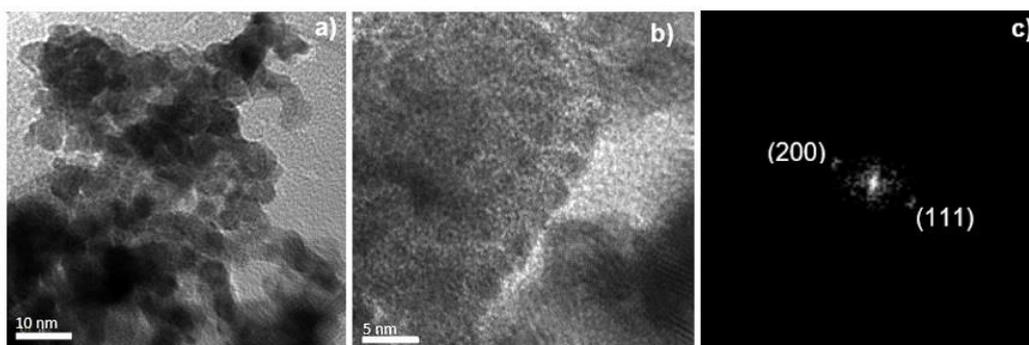


Figura 4.2.3.3 Micrografías obtenidas por Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas de Pt(0), obtenidas a partir de una relación estequiométrica, Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:1.5 a) y, b) nanopartículas aglomeradas. Tamaño de barra: a) 10 nm y b) 5 nm), c) transformada de Fourier, los nanocristales obtenidos corresponden a Pt(0) (PDF# 04-802).

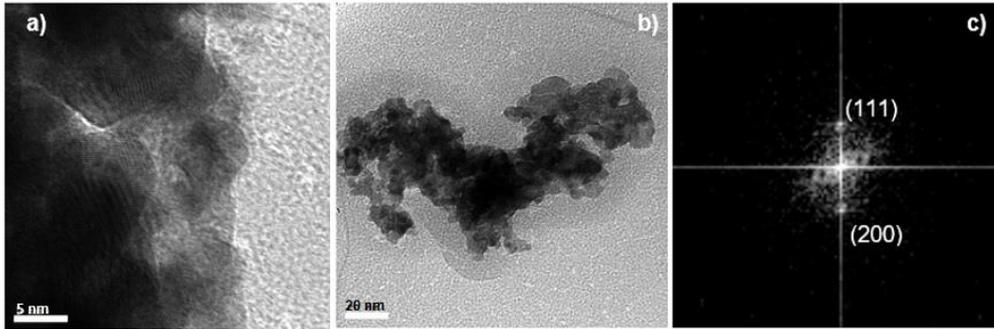


Figura 4.2.3.4 Micrografías obtenidas por Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanopartículas de Pt(0), obtenidas a partir de una relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> de 1:3 a) y b) nanopartículas aglomeradas. Tamaño de barra: a) 5 nm y b) 20 nm, c) transformada de Fourier de los nanocristales obtenidos de Pt(0) (PDF# 04-802).

#### 4.2 Estudio de obtención de EG a partir de biomasa con nanopartículas de Pt(0)

En un estudio previo con nanopartículas de Pt(0), obtenidas por otro método y por Crews, *et al.* (2014), se informa que obtienen los mejores rendimientos con una temperatura de 55°C y 35 h en TBME como disolvente; por lo que se trabajó con estas condiciones originales. Del estudio de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol de la relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3, manteniendo la temperatura de reacción constante en 55°C, con un tiempo de 35 h, se filtra y se caracteriza mediante cromatografía de gases acoplada a masas, se obtiene el cromatograma de la Figura 4.3.1.

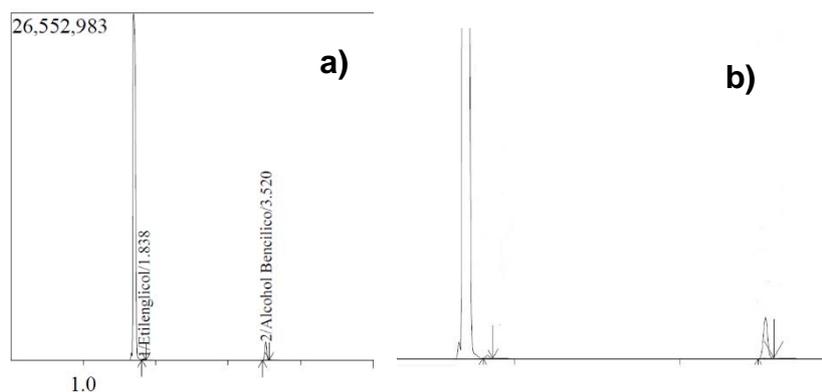


Figura 4.3.1 Cromatograma de la reacción de las nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:0.5 con la biomasa: a) cromatograma completo y b) ampliación de cromatograma.

Del análisis de los cromatogramas obtenidos, tratados por el método de patrón interno, se obtienen los resultados listados en la Tabla 4.3.1 y Figura 4.3.2.

Tabla 4.3.1 Resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol para los sistemas nanoparticulados obtenidos de las relaciones estequiométricas; Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3, a temperatura de reacción constante de 55°C y con un tiempo de 35 h.

Relación estequiométrica Pt(II):BH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[EG] (mol/L)
<b>1:0.5</b>	0.00026
<b>1:1.5</b>	0.00058
<b>1:3</b>	0.00040

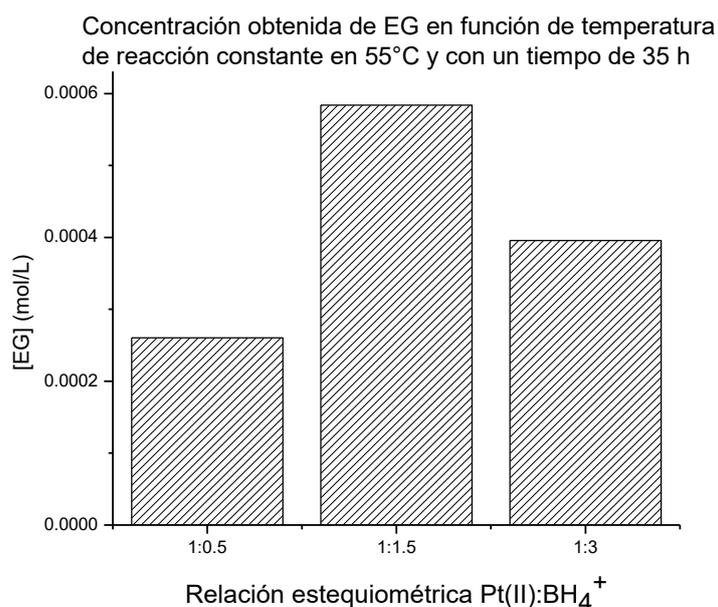


Figura 4.3.2 Gráfica de resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol de relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3, la temperatura de reacción constante en 55°C y con un tiempo de 35 h.

Los valores de concentración de etilenglicol obtenidos son pequeños, sin embargo, la reacción que actualmente se emplea para la obtención de etilenglicol en la industria, implica varias etapas de reacción (Figura 4.3.3.) y, en nuestro caso con el empleo de nanopartículas de Pt(0) y condiciones muy ligeras de reacción (55 °C, 35 h y 585 mmHg), se logra obtener EG en un solo paso de reacción.

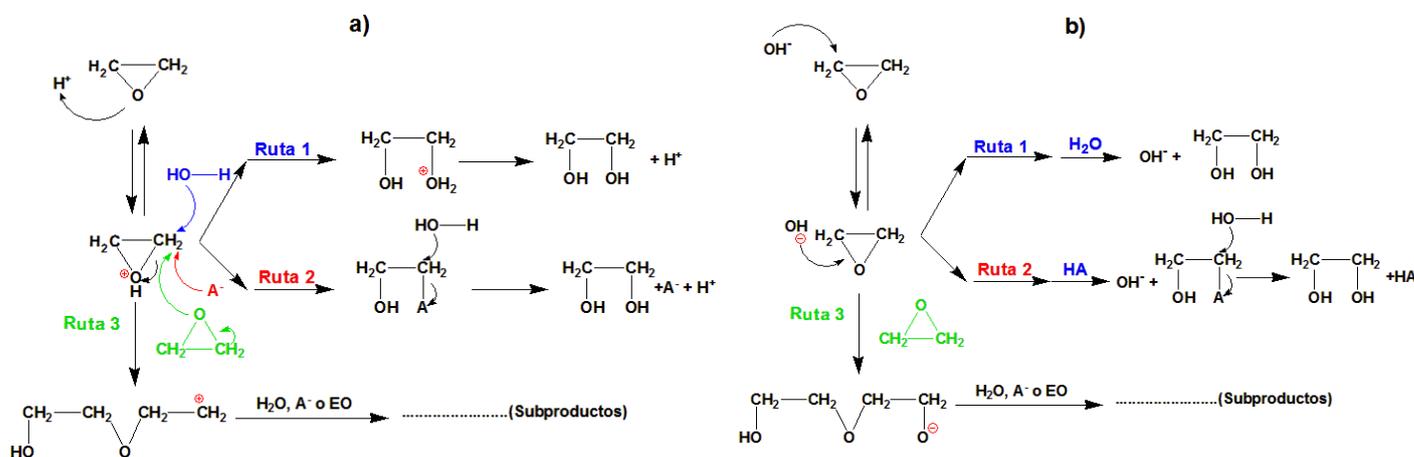


Figura 4.3.3 Obtención de etilenglicol a partir del refinamiento de petróleo crudo: a) medio ácido y b) medio básico. Tomada de [64].

Por otro lado, los valores encontrados, permiten comparar los diferentes sistemas nanoparticulados de Pt(0). Se puede observar que los sistemas más aglomerados (Pt(II): $BH_4^+$ : 1:1.5 y 1:3) son los que generan mayor producción de EG, comparadas con las NPs que se encuentran más dispersas (Pt(II): $BH_4^+$ : 1:0.5). Para mejorar estos resultados, se trabajó con diferentes condiciones de temperatura y tiempo.

#### 4.3 Estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) en la obtención de etilenglicol a tiempo y a temperatura de reacción variables.

En un estudio realizado por el grupo de Crew y colaboradores [53] se informa que se trabajó con nanopartículas de Pt(0), para obtener etilenglicol, empleando 55°C y 35 h en TBME como disolvente, como condiciones de reacción. Por lo que se decidió trabajar con estas condiciones como punto de partida; haciendo dos grupos de reacciones en paralelo: en uno de ellos; manteniendo la temperatura fija en 55°C, variando el tiempo y, en el otro; a tiempo fijo de 35 h y

temperatura variable, obteniéndose los resultados que se discuten a continuación. Los cromatogramas obtenidos, se tratan por el método de patrón interno, obteniéndose los resultados tabulados en la Tabla 4.4.1 y graficados en la Figura 4.4.1.

Tabla 4.4.1 Resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas, a temperatura constante de 55°C y a tiempo de reacción variable, para la obtención de etilenglicol.

<b>Relación estequiométrica: Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Concentración de EG (mol/L)</b>
<b>1:0.5</b>	35	0.00026
	48	0.00039
	96	0.00036
	120	0.00027
<b>1:1.5</b>	35	0.00058
	48	0.00074
	96	0.00044
	120	0.00036
<b>1:3</b>	35	0.00040
	48	0.00040
	96	0.00039
	120	0.00028

#### Concentración obtenida de EG en función del tiempo de reacción

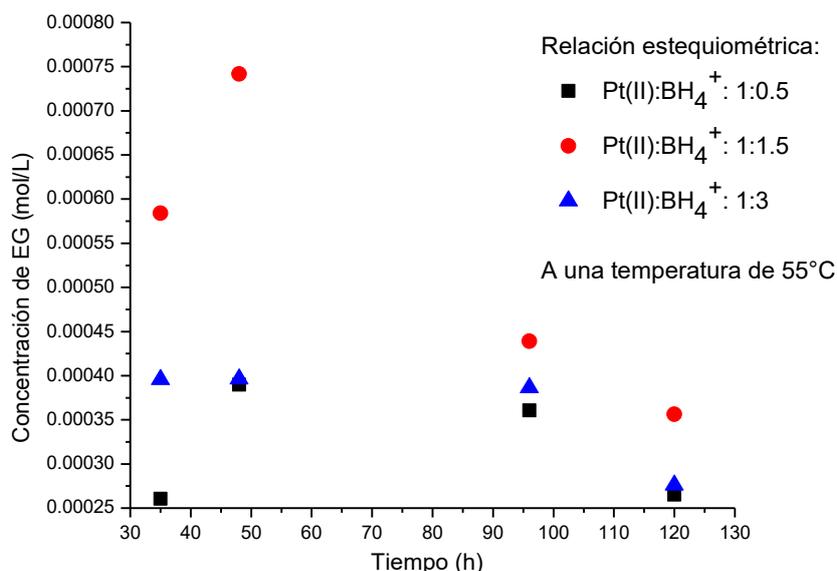


Figura 4.4.1 Gráfica de resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 1:0.5, 1:1.5 y 1:3, a temperatura constante de 55°C y a tiempo de reacción variable.

A partir de los resultados obtenidos en la variación de tiempo de reacción a temperatura constante de 55 °C con las diferentes nanopartículas de Pt(0) obtenidas (relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3); se determina que, la mayor concentración de etilenglicol obtenida se encuentra en un intervalo de tiempo de 48 h en adelante (Figura 4.4.1), con las nanopartículas de Pt(0) obtenidas a partir de la relación estequiométrica; Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:1.5.

En paralelo, se realizó el estudio de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) para la obtención de etilenglicol con las diferentes relaciones estequiométricas Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3; ahora manteniendo el tiempo de reacción constante en 35 h, variando la temperatura de reacción en 55, 60, 65 y 100°C. Los resultados obtenidos de la reacción, se caracterizaron mediante cromatografía de gases acoplada a masas. Los cromatogramas obtenidos, se tratan por el método de patrón interno, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 4.4.2 y en la Figura 4.4.2.

Tabla 4.4.2. Resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas, a tiempo constante de 35 hrs y a temperatura de reacción variable, para la obtención de etilenglicol.

Relación estequiométrica: Pt(II):BH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Temperatura (°C)	Concentración de EG (mol/L)
1:0.5	55	0.00026
	60	0.00028
	65	0.00088
	100	0.00159
1:1.5	55	0.00058
	60	0.00067
	65	0.00337
	100	0.00662
1:3	55	0.00040
	60	0.00044
	65	0.00191
	100	0.00369

Concentración obtenida de EG en función de la temperatura de reacción

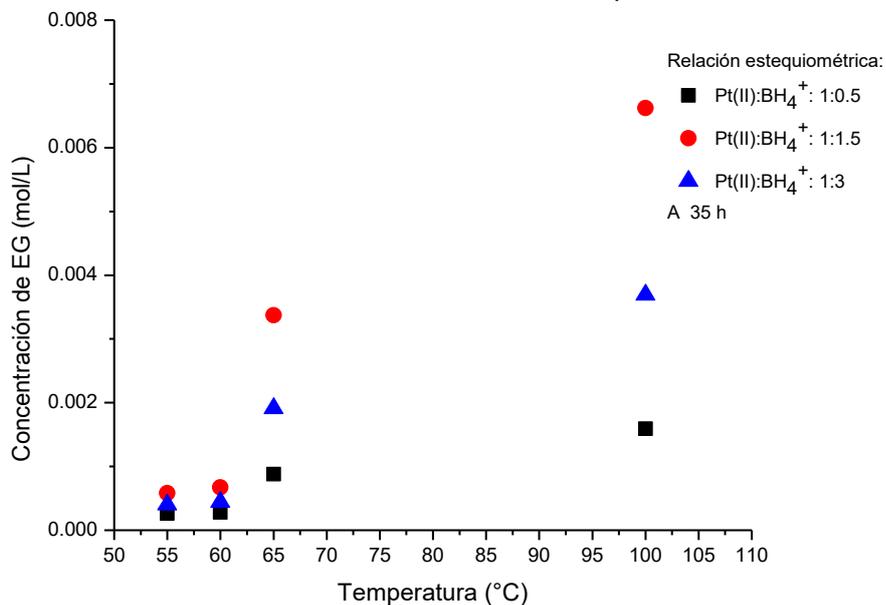


Figura 4.4.2 Gráfica de resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3, a tiempo de reacción constante de 35 h y a temperatura variable.

A partir de los resultados de las dos experimentaciones anteriores, se realiza el experimento a la temperatura de reacción constante de 80°C y con tiempos variables de 60, 65, 72 y 96 h, con las diferentes nanopartículas de Pt(0) obtenidas (relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3).

Los resultados obtenidos de la reacción, se caracterizaron mediante cromatografía de gases acoplada a masas. Los cromatogramas obtenidos, se tratan por el método de patrón interno, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 4.4.3 y en la Figura 4.4.3.

Tabla 4.4.3 Resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas, a tiempo variable y a temperatura de reacción constante de 80°C, para la obtención de etilenglicol.

<b>Relación estequiométrica: Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Concentración de EG (mol/L)</b>
<b>1:0.5</b>	60	0.00151
	65	0.00546
	72	0.00219
	96	0.00161
<b>1:1.5</b>	60	0.00322
	65	0.00713
	72	0.00363
	96	0.00265
<b>1:3</b>	60	0.00265
	65	0.00494
	72	0.00309
	96	0.00226

### Concentración obtenida de EG en función del tiempo de reacción

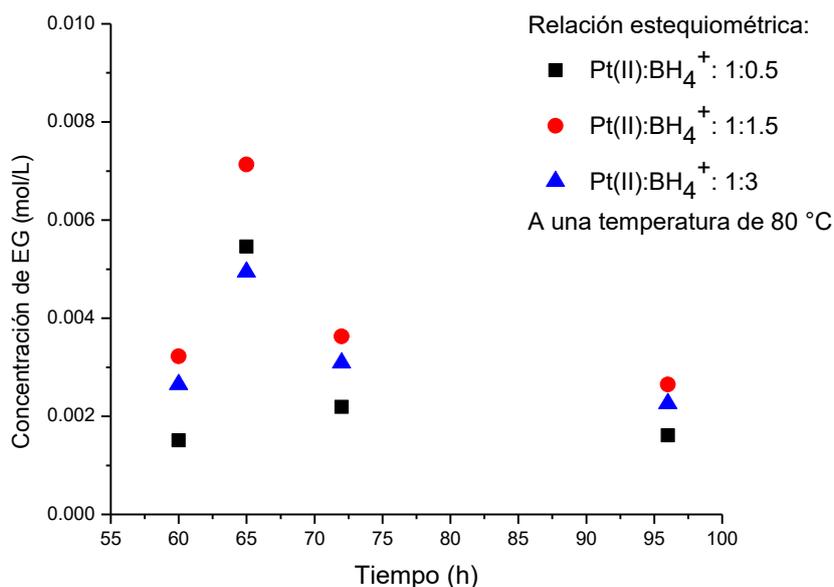


Figura 4.4.3 Gráfica de resultados de los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas con diferentes relaciones estequiométricas Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5, 1:1.5 y 1:3, a tiempo de reacción variable y a temperatura de reacción constante de 80°C.

Se determina que, la mayor concentración de etilenglicol obtenida, se encuentra a 65 h (Figura 4.4.3), con la relación estequiométrica de Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:1.5.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los tres diferentes esquemas de reacción con temperatura variable, tiempo constante y viceversa; lo que se observa es que se obtiene una mayor conversión para los sistemas en los que se emplearon las nanopartículas de Pt(0), obtenidas de la relación estequiométrica Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:1.5, seguidos de aquellos en los que se trabajó con la relación 1:3 y, finalmente los sistemas en donde se utilizaron las nanopartículas obtenidas de la relación 1:0.5.

Orden de Conversión hacia etilenglicol, de acuerdo a la variación estequiométrica de NaBH<sub>4</sub>:

$$1.5 \gg 3.0 \geq 0.5$$

De acuerdo con los resultados de microscopía electrónica y de difracción de rayos-X de polvos; se obtuvo que los tamaños de las nanopartículas obtenidas de estas relaciones estequiométricas son: Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:0.5 (4.20 ± 1.91 nm; NPs aisladas y dispersas), 1:1.5 (5.40 ± 0.7 5nm; NPs aglomeradas con formación de cadenas internas en los aglomerados) y 1:3 (5.84 ± 0.99 nm; NPs

mayormente aglomeradas con formación de cadenas internas en los aglomerados).

Tamaño obtenido de NPs de Pt(0), de acuerdo a la variación estequiométrica de NaBH<sub>4</sub>:

$$3.0 > 1.5 > 0.5$$
$$[4.26 > 5.40 > 5.84\text{nm}]$$

De acuerdo con estos datos, se puede decir que existe un equilibrio entre la escala nanométrica, en la que se espera que los rendimientos catalíticos sean mayores para los menores tamaños, que llevan a un área superficial mayor y con ello una mayor interacción de reactivos que generan mayor eficiencia en la obtención de los productos deseados. Pero, que, en los cúmulos intermedios, que contienen cadenas de nanopartículas individuales, se estén llevando a cabo las reacciones de obtención de EG más eficientemente, con mayor área superficial en las cadenas; con respecto a las NPs individuales. Estas cadenas, son menos evidentes en los cúmulos formados con las NPs de mayor tamaño; lo que ya no agrega área superficial que favorezca la sinergia.

Es importante mencionar que los resultados de reactividad obtenidos son bajos, pero se incluyeron para observar las tendencias, y mostrar que se obtiene etilenglicol en una sola reacción, sin pasos intermedios y con nanopartículas de un solo metal.

Como se describe en la sección 2.5 (aplicación del Platino en energías renovables); la conversión de la celulosa está determinada por el paso lento de la reacción, la reacción de hidrólisis de la celulosa con Platino como catalizador en la reacción de síntesis a partir de biomasa. Los diferentes sitios funcionales del área superficial del catalizador, interaccionan con las cadenas más cortas de celulosa, glucosa, fructosa y oligosacáridos mediante el rompimiento del enlace C-C. Siendo ésta la reacción que se ve más afectada por las cadenas o por las nanopartículas individuales de platino(0). Suponiendo que al estar en esta conformación de cadenas agrupadas que se encuentran en los alrededores, hace que interactúen con las cadenas de celulosa.

En el caso de las nanopartículas aisladas obtenidas de la relación estequiométrica de Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:0.5; con su mayor área superficial, puede generar una aglomeración (no existen moléculas estabilizadoras de las NPs ni en la dispersión coloidal usada como catalizador, ni en la reacción catalítica) mayor a la que se obtiene para las aglomeraciones ya obtenidas en las otras dos; generando cúmulos más grandes, con menor área superficial. Probablemente, si se emplea una molécula estabilizadora de estas NPs individuales; se podría tener un mayor rendimiento de EG en la reacción catalítica.

Esto coincide con un estudio de la dependencia del tamaño en la reactividad en una reacción catalítica de transferencia electrónica con NPs de Pt(0) publicado por Sharma y colaboradores [82]. En este estudio, los autores observan que las partículas menores a 38 nm exhiben una tendencia a disminuir la velocidad de reacción con el incremento en el tamaño de partícula, mientras que aquellas NPs mayores a 38 nm muestran una disminución en la velocidad de reacción cuando se incrementa el tamaño. Para explicar este fenómeno, los autores proponen que cuando las nanopartículas son menores a 38 nm, existe una disminución en el desplazamiento de Fermi, con el consecuente incremento en la energía de 'band gap'. Como resultado de ello, las NPs requieren más energía para transferir electrones a los iones adsorbidos en su superficie para llevar a cabo la reacción de electrotransferencia. Esto lleva a la disminución de la velocidad de reacción en las NPs pequeñas. Para las nanopartículas mayores a 38 nm, el cambio en el nivel de Fermi, no es apreciable y aunque exhiben menor área superficial para la adsorción de los iones en su superficie debido al mayor tamaño de las NPs, la velocidad de reacción aumenta.

El aumento de temperatura y tiempo como condiciones de reacción que ayudan a incrementar la obtención de EG, llegan a un máximo en 65 h y 80 °C bajo presión atmosférica. Se espera que estas condiciones disminuyan cuando se pueda aumentar la presión con el uso de un reactor resistente a altas presiones.

## 5. Conclusiones

- Se obtuvieron nanopartículas de Pt(0) ausentes de óxidos, por medio del método mecanoquímico, en ausencia de disolventes, obteniéndose tamaños promedio de  $4.20 \pm 1.91$  nm a  $5.84 \pm 1.51$  nm
- Las nanopartículas de Pt(0) obtenidas presentan geometría cúbica compacta, de acuerdo con la tarjeta; PDF# 04-802.
- La biomasa obtenida a partir del desecho “cáscara de cacahuate”, puede ser empleada para generar un producto de importancia industrial, como el etilenglicol, empleando nanopartículas de platino(0) y las condiciones de reacción adecuadas.
- En los estudios de reactividad de las nanopartículas de Pt(0) obtenidas, se determinó que a una temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ ; un tiempo de 65 horas y, empleando las NPs de Pt(0) obtenidas con la relación estequiométrica: Pt(II): $\text{BH}_4^+$ : 1:1.5. Se genera la mayor cantidad de etilenglicol en un solo paso de reacción.
- A pesar de que la cantidad de etilenglicol obtenida con estas condiciones es muy pequeña, se genera en un solo paso de reacción, con condiciones de reacción relativamente suaves.
- La tendencia de reactividad relacionada con el tamaño de las NPs de Pt(0), obtenidas, se puede explicar por la energía de Fermi; siendo mayor para las NPs monodispersas e imperceptible para los cúmulos de tamaño intermedio, formados por cadenas de NPs individuales.
- Se espera que, aumentando la presión de la reacción y, utilizando las nanopartículas de Pt(0) como las obtenidas en el presente trabajo, se incremente la cantidad de etilenglicol producido a partir de biomasa obtenida a partir de cáscara de cacahuate.

## 6. Bibliografía

- [1] F. J. Heiligtag and M. Niederberger. The fascinating world of nanoparticle research. *Materials Today*. (2013) Pág. 262
- [2] J.R. Lead, K.J. Wilkinson, *Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends*. *Environ. Chem.* 3 (2006) Pag. 159.
- [3] R.M. Hough, R.R.P. Noble, M. Reich. Natural gold nanoparticles. *Ore Geol. Rev.* 42 (2011) Pág. 55.
- [4] P. Colombari, J. The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour,, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: Solid State Chemistry, Spectroscopy and Nanostructure. *Nano Res. Rev.* 8 (2009) Pag. 109.
- [5] P. Sciau, C. Mirguet, C. Roucau, D. Chabanne, M. Schvoerer, J. Double Nanoparticle Layer in a 12<sup>th</sup> Century Lustreware Decoration: Accident or Technological Mastery? *Nano Res. Rev.* 8 (2009) Pág.133.
- [6] U. Leonhardt. Optical metamaterials: Invisibility cup. *Nat. Photon. Rev.*1 (2007) Pág. 207.
- [7] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bull. Rev.* 40 (2007) Pág. 270.
- [8] L.B. Hunt. The true story of Purple of Cassius. The birth of gold-based glass and enamel colours. *Gold Bull. Rev.* 9 (1976) Pág. 134.
- [9] British Museum Fuente: [http://www.britishmuseum.org/explore/highlight\\_image.aspx?image=k741.jpg&retpage=20945](http://www.britishmuseum.org/explore/highlight_image.aspx?image=k741.jpg&retpage=20945). Consultado el 18-agosto-2016.
- [10] Jin R., Cao, Y. , Mirkin , C.A. , Kelly , K.L. , Schatz , G.C. , and Zheng , J.G. Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Rev.* 294 (2001) Pág. 1901
- [11] P. P. Edwards, J. M. Thomas. Gold in a Metallic Divided State—From Faraday to Present-Day Nanoscience. *Chem. Int. Rev.* 46 (2007) Pág. 5480.
- [12] M. Faraday. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light *Philos. Trans. R Soc. Lond. Rev.* 147 (1857) Pag. 145.
- [13] Faraday's Gold. Fuente: <http://aveburybooks.com/Faraday/catalog.html> consultado 23 de agosto del 2016.
- [14] S. Horikoshi and N. Serpone. (2013) Introduction to Nanoparticles, in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications* (eds S. Horikoshi and N. Serpone), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. doi: 10.1002/9783527648122.ch1

- [15] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* 105 (2005) Pág.1025.
- [16] Fuente: Encyclopedia Britannica™, consultado el día 16- agosto-2016.
- [17] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, T. Friščić, F. Grepioni, , G. Hyett, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed and D. C. Waddell Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 41, (2012), Pág. 413. Doi: 10.1039/C1CS15171A
- [18] P. J. Walsh, H. Li and C. A. d. Parrodi. A Green Chemistry Approach to Asymmetric Catalysis: Solvent-Free and Highly Concentrated Reactions. *Chem. Rev.* 107, (2007), Pág. 2503
- [19] R. A. Sheldon. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chem., Rev.* 7, (2005), Pág. 267. Doi: 10.1039/B418069K
- [20] L. Takacs. The historical development of Mechanochemistry. *J. Chem. Soc. Rev.* 42, (2013) Pag. 7649 Doi: 10.1039/c2cs35442j
- [21] K. Tanaka and F. Toda, Solvent-Free Organic Synthesis *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1025. DOI: 10.1021/cr940089p.
- [22] C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects: An Introduction. *Org. Process Res. Dev.*, 2007, 11, 105. DOI: 10.1021/op0680082.
- [23] P. Balázš, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [24] L. Takacs. The mechanochemical reduction of AgCl with metals. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, 90, 81–84. Doi:10.1007/s10973-007-8479-8.
- [25] L. Takacs, M. Carey Lea, the first mechanochemist *J. Mater. Sci.*, 2004, 39, 4987. Doi:10.1023/B: JMSC.0000039175.73904.9
- [26] R. Ling and J. L. Baker. Halogen derivatives of quinone. Part III. Derivatives of quinhydrone. *J. Chem. Soc. Trans.*, 1893, 63, 1314. Doi: 10.1039/CT8936301314.
- [27] F. Toda, H. Takumi and M. Akehi, Efficient solid-state reactions of alcohols: dehydration, rearrangement, and substitution. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1270. Doi: 10.1039/C39900001270.
- [28] G. Rothenberg, A. Downie, C. Raston and J. Scott, Understanding solid/solid organic reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 8701.
- [29] A. Lazuen-Garay, A. Pichon and S. L. James, Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 846.
- [30] T. Friscic and W. Jones, Recent Advances in Understanding the Mechanism of Cocystal Formation via Grinding. *Cryst. Growth Des.*, 2009, 9, 1621. Doi:

10.1021/cg800764n

[31] W. D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverte, 2002, 55, 85. ISBN 8429172521, 9788429172522

[32] C. V. Raman and K. S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature*, 1928, 121, 501. Doi:10.1038/121501c0

[33] G. W. Chantry, H. A. Gebbie & C. Hilsum, Interferometric Raman Spectroscopy Using Infra-Red Excitation. *Nature*, 1964, 203, 1052; Doi:10.1038/2031052a0

[34] T. Hirschfeld and B. Chase, FT-Raman Spectroscopy: Development and Justification, *Appl. Spectrosc.* 1986, 40, 133.

[35] J. R. Ferraro and K. Nakamoto. *Introductory Raman Spectroscopy*. Primera edición. Academic Press. 1994.

[36] D. McDonald and L. B. Hunt. *A History of Platinum and its Allied Metals*. Ed. Johnson Matthey. ISBN 0 905118 83 9.

[37] The casket of Thebes. Fuente: <http://www.jewelpedia.net/the-history-of-platinum/> , consultado el día 27-mayo-2017

[38] P. Johanson. Platinum's square on the periodic table of elements. Ed. The Rosen Publishing Group, 2009. ISBN-13: 978-1-4042-1783-6.

[39] *The elements Platinum*. Ed. Marshall Cavendish, 2004. ISBN 0-7614-1550-5.

[40] Platinum. Fuente: <http://images-of-elements.com/platinum.php>, consultado 27-mayo-2017.

[41] A. L. Stepanov, A. N. Golubev, S. I. Nikitin and Y. N. Osin. A review on the fabrication and properties of platinum nanoparticles. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 38 (2014).

[42] A. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007 46,1222–12. DOI: 10.1002/anie.200602866

[43] E. Spain, S. Gilgunn, S. Sharma, K. Adamson, E. Carthy, R. O'Kennedy, and R.J. Forster. Detection of prostate specific antigen based on electrocatalytic platinum nanoparticles conjugated to a recombinant scFv antibody. *Biosens Bioelectron*, 2016 Mar 15, Volume 77, p.759-66, (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2015.10.058>

[44] Y. Dai, H. Xiao, J. Liu, Q. Yuan, P. Ma, D. Yang, C. Li, Z. Cheng, Z. Hou, P. Yang and J. Lin. In Vivo Multimodality Imaging and Cancer Therapy by Near-Infrared Light-Triggered trans-Platinum Pro-Drug-Conjugated Upconversion

Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 (50), pp 18920–18929 DOI: 10.1021/ja410028q

[45] IEA. *World energy outlook 2013*. Paris, France: International Energy Agency; 2013.

[46] IPCC. *Climatechange2013—the physical science basis*. Geneva, Switzerland: IntergovernmentalPanelonClimateChange;2013.

[47] EIA. *Annual energy review 2011*. Washington, DC: U.S. Energy Information Administration; 2012.

[48] Fuente: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/celulosa/> , consultado el día 24-noviembre-2016.

[49] L. Petrus and M. A. Noordermeer. Biomass to biofuels, a chemical perspective. *Green Chem*, 2006, 8: 861 Doi: 10.1039/B605036K

[50] “Towards sustainable production and use of resources. Assessing biofuels”. Programa ambiental de la Organización de las Naciones Unidas. 16 octubre 2009.

[51] N. Brinkman, R. Halsall, S. W. Jorgensen & J. E. Kirwan. The Development of Improved Fuel Specifications for Methanol (M85) and Ethanol (Ed85). SAE Technical Paper 940764, 1994, Doi:10.4271/940764.

[52] L.R. Lynd. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy. *Annu. Rev. Energy Environ*. 199621:403–465.

[53] K. Crews, C. Reeves, P. Thomas, D. Abugri, A. Rusell and M.L. Curry. Heterogeneous Catalysis of C-O Bond Cleavage for Cellulose Deconstruction: A Potential Pathway for Ethanol Production. *ISRN Nanotechnology*. (2014)

[54] D. M. Alonso, S.G. Wettstein and J. A. Dumesic. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chem. Soc. Rev*. 2012 Dec 21;41(24):8075-98. Doi: 10.1039/c2cs35188a.

[55] E. D. Guire (2013). Extracting glassmaking raw materials from food waste. Center for research, technology and education in vitreous materials.

[56] B. M. Kiran, S. Srikantaswamy, H. V. Pallavi, V. Manoj and T. Tahera. A Study on Utilization of Groundnut Shell as Biosorbant for Heavy Metals Removal *Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology*. 2013. 2.1, 173-186 E-ISSN: 2278–179X

[57] G. U. Raju, S. Kumarappa, and V. N. Gaitonde. Mechanical and physical characterization of agricultural waste reinforced polymer composites. *Mater. Environ. Sci.*, 3, 2012, 907-916.

[58] E. L. Muetterties. *Boron Hydride Chemistry*. Ed. Academic Press, USA: 1995

- [59] Fuente: [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/48027?lang=es&region=MX\\_](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/48027?lang=es&region=MX_), consultado el día 29-junio-2016
- [60] R. K. Punnadiyil, M. P. Sreejith and E. Purushothaman. Isolation of microcrystalline and nano cellulose from peanut shells. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*. ISSN: 0974-2115
- [61] A.L. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939, 56,978-982. Doi: 10.1103/PhysRev. 56.978
- [62] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, and J. G. Chen. Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts. *Angewandte Chemie International* 2008 Edition, 47: 8510–8513. Doi:10.1002/anie.200803233
- [63] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma and J. Gong. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2011. Doi: 10.1039/c2cs15359a
- [64] M. Zheng, J. Pang, A. Wang, T. Zhang. One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: From fundamental discovery to potential commercialization. *Chinese Journal of Catalysis* 35(5):602–613. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60013-9.
- [65] Fuente: <http://greencar-eco.com/descarbonizacion/>, consultado 5-junio-2017.
- [66] D. Chatterjee, O. Deutschmann and J. Warnatz. Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst. *Faraday Discuss.*, 2001, 119, 371-384. Doi: 10.1039/b101968f
- [67] A. T. Bell. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. *Science* 299, 1688 (2003). DOI: 10.1126/science.1083671
- [68] A.L. Stepanov, A.N. Golubev, S.I. Nikitin and Y.N. Synthesis and Applications of Platinum Nanoparticles: A Review *Rev. Adv. Mater. Sci.* 38 (2014) 160-175.
- [69] Y. Li, and G. A. Somorjai. Nanoscale Advances in Catalysis and Energy Applications. *Nano Lett.* 2010, 10, 2289–2295. DOI: 10.1021/nl101807g
- [70] Z. Wang, Y. Xie, and C. Liu. Synthesis and Characterization of Noble Metal (Pd, Pt, Au, Ag) Nanostructured Materials Confined in the Channels of Mesoporous SBA-15 *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 19818–19824. DOI: 10.1021/jp805538j

- [71] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. *Nano Today* (2009) 4, 81–95. Doi: 10.1016/j.nantod.2008.09.002
- [72] V. A. Sadykov, L. A. Isupova, I. A. Zolotarskii, L. N. Bobrova, A. S. Noskov, V. N. Parmon, E. A. Brushtein, T. V. Telyatnikova, V. I. Chernyshev, V. V. Lunin. Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives. *Applied Catalysis A: General* 204 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00506-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00506-8)
- [73] H. Lv, D. Li, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction. *Nano Energy* 29 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.008>
- [74] V. Montes, M. Boutonnet, S. Järås, M. Lualdi, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, M. Mora Preparation and characterization of Pt-modified Co-based catalysts through the microemulsion technique: Preliminary results on the Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today* (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.053>
- [75] D. Nabahoa, J.W. (Hans) Niemantsverdriet, M. Claeys, E. van Steen. Hydrogen spillover in the Fischer–Tropsch synthesis: An analysis of platinum as a promoter for cobalt–alumina catalysts *Catal. Today* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.050>.
- [76] S. Nishimura. *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*. John Wiley & Sons, Inc. 2001. ISBN 0471396982.
- [77] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, and G. A. Somorjai. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity. *American Chemical Society*, 2007. Doi: 10.1021/nl0716000
- [78] S. Guoa and E. Wang. Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors. *Nano Today* (2011) 6. Doi: 10.1016/j.nantod.2011.04.007
- [79] S. J. Hoseini, M. Rashidi, and M. Bahrami. Platinum nanostructures at the liquid–liquid interface: catalytic reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21. DOI: 10.1039/c1jm11814e
- [80] D. B. Wilder and B. G. Avery. The Reduction of Phenol. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 1930, Volume 57, Issue 1, Pages 399-406. Doi: 10.1149/1.3492174
- [81] Fuente: <http://www.peanut-machine.com/FAQ/Usage-of-Peanut-Shell-for-Peanut-Shelling-Machine.html> , consultado 5-junio-2017.

[82] R. K. Sharma, P. Sharma and A. Maitra. Size-dependent catalytic behavior of platinum nanoparticles on the hexacyanoferrate(III)/thiosulfate redox reaction. J. Coll. Interface Sci. 2003, 265 (1), 134. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00463-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00463-6)

[83] Fuente: <http://www.energiza.org/biomasa/20-biomasa/953-situacion-actual-de-la-biomasa-en-el-mundo> , consultado: 1-septiembre-2017.

## Anexos

### Anexo A: Difractogramas de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>

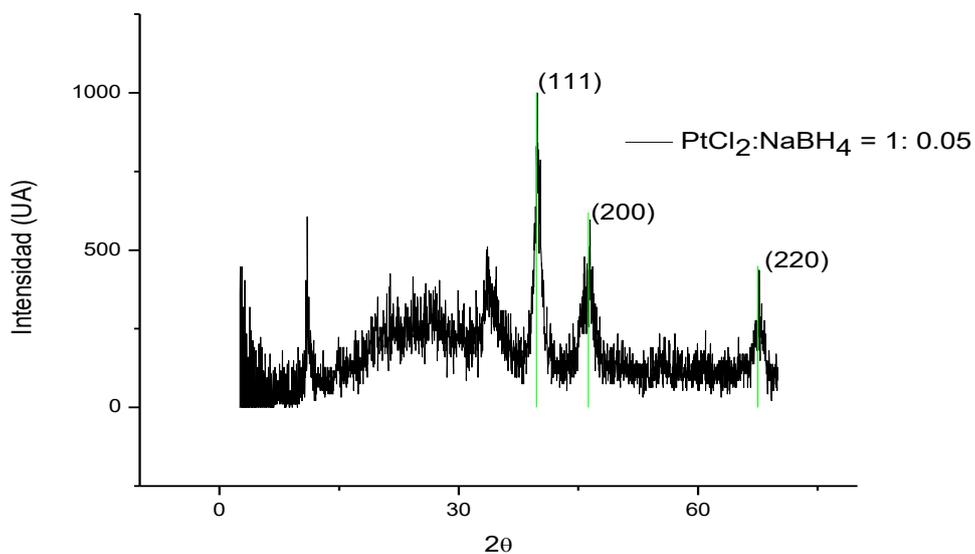


Figura A.1. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:0.5, de diámetro promedio de 4.20±1.91 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

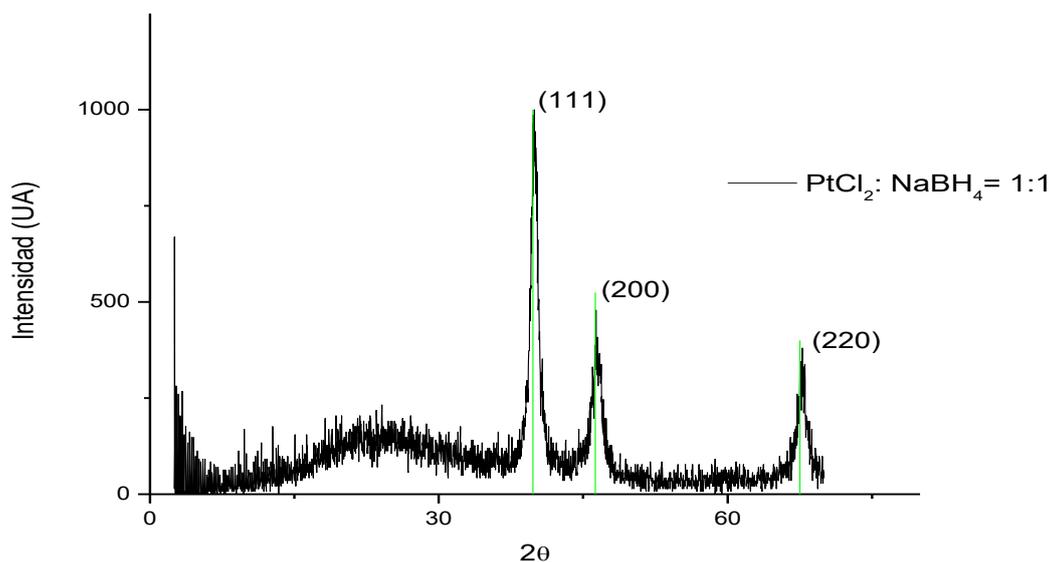


Figura A.2. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:1, de diámetro promedio de 4.84±0.89 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

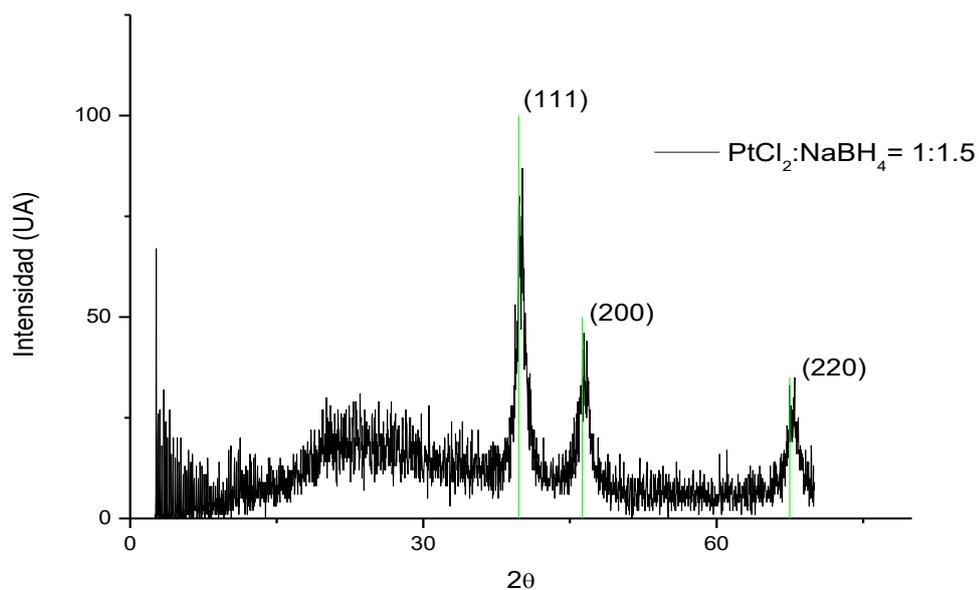


Figura A.3. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:1.5, de diámetro promedio de 5.40±0.75 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

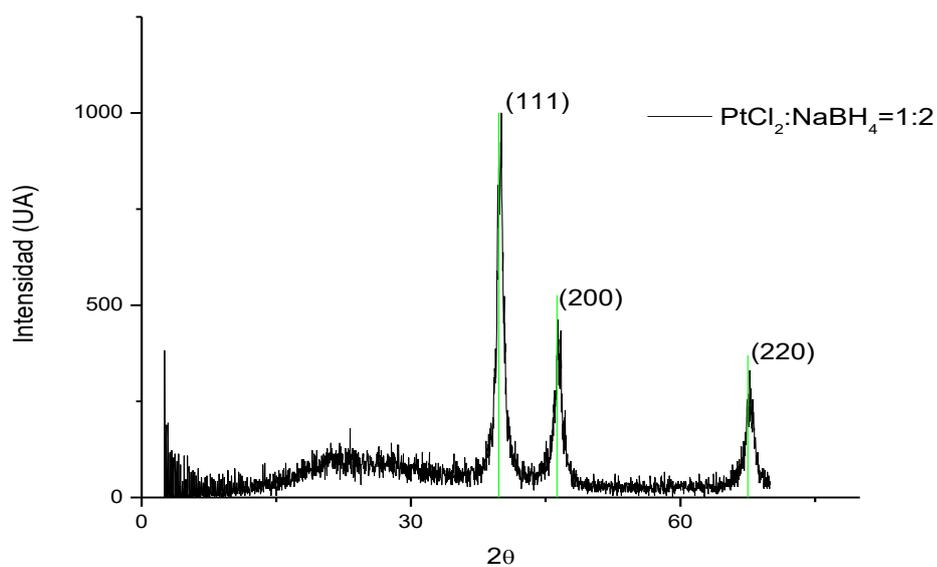


Figura A.4. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:2, de diámetro promedio de 5.82±1.78 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

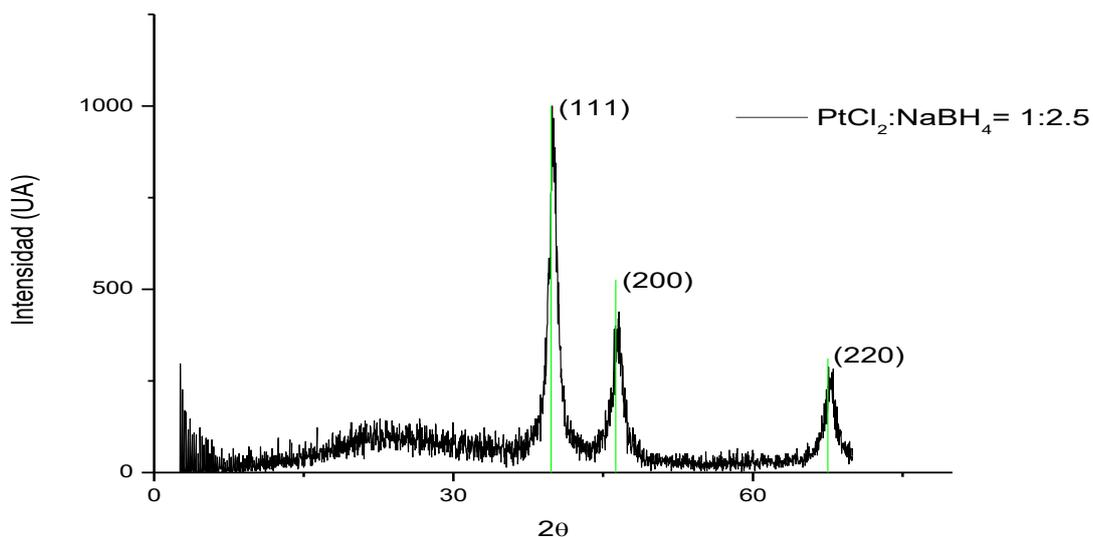


Figura A.5. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:2.5, de diámetro promedio de 5.69±1.30 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

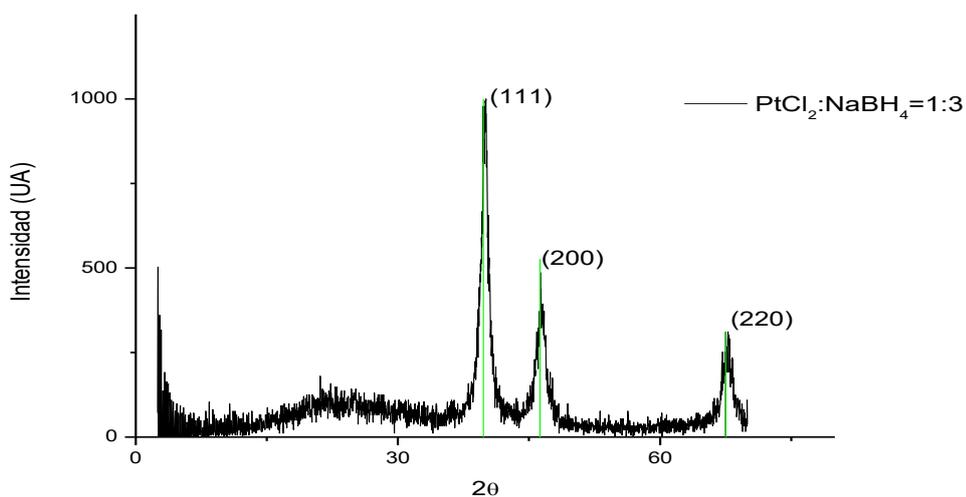


Figura A.6. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:3, de diámetro promedio de 5.84±0.99 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

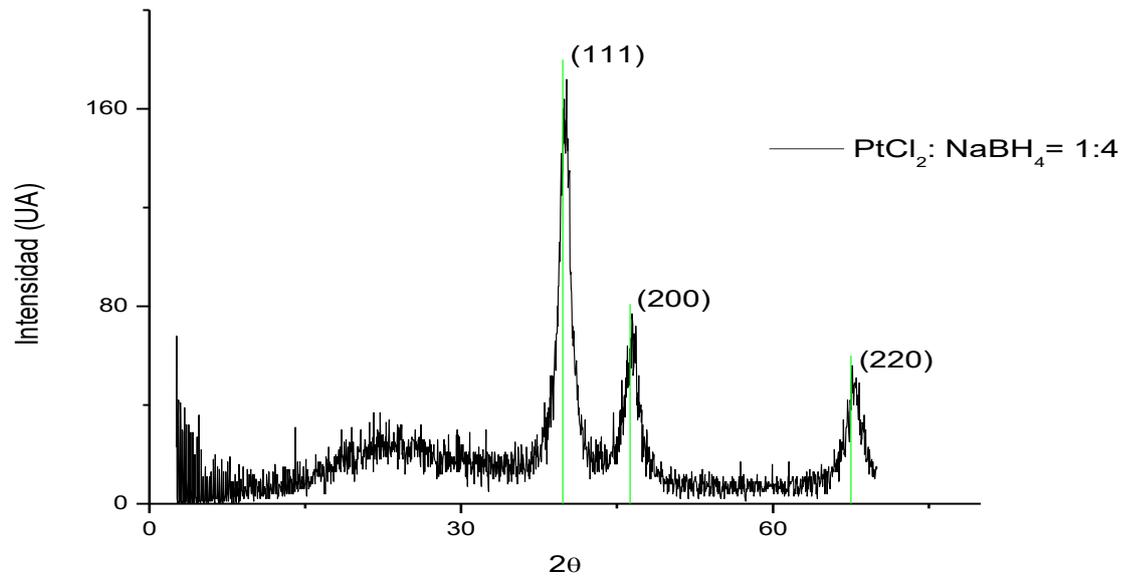


Figura A.7. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:4, de diámetro promedio de 5.84±1.51 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

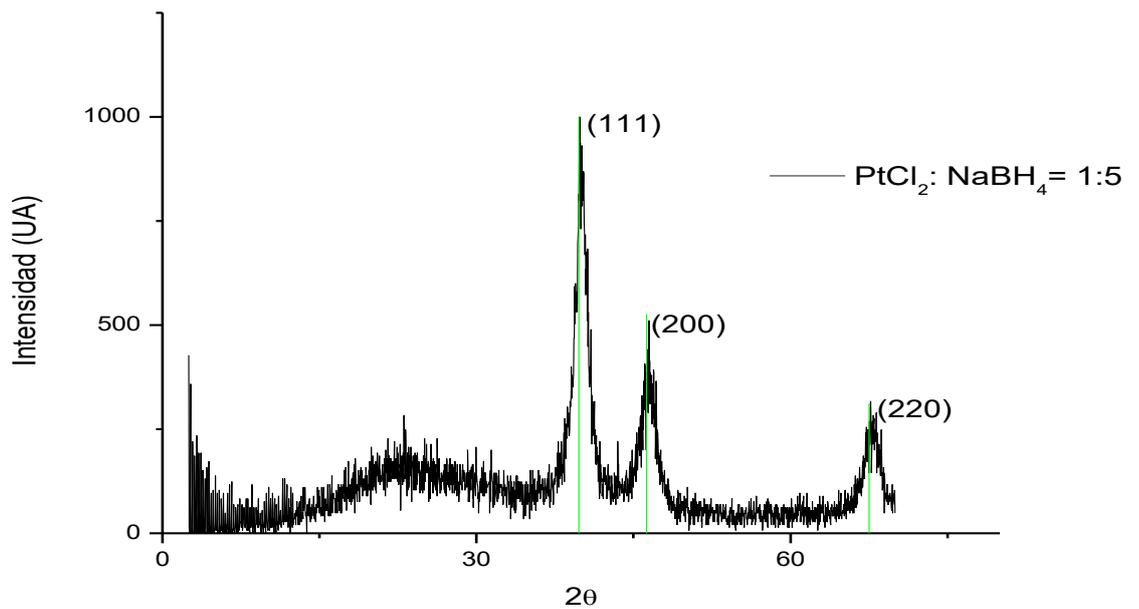


Figura A.8. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:5, de diámetro promedio de 5.48±0.72 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

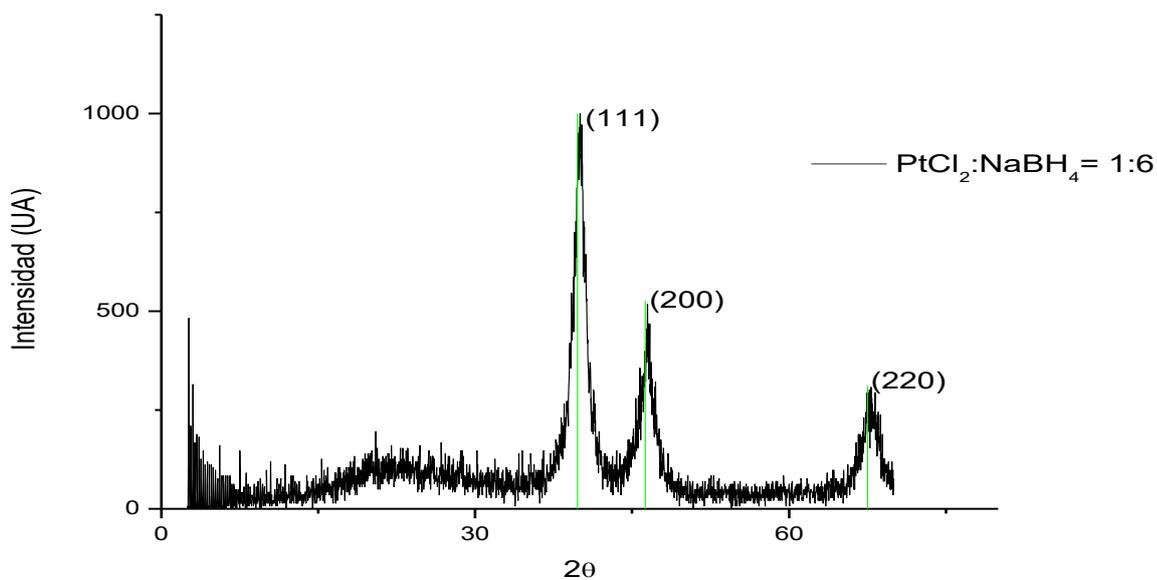


Figura A.9. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:6, de diámetro promedio de 5.77±0.45 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

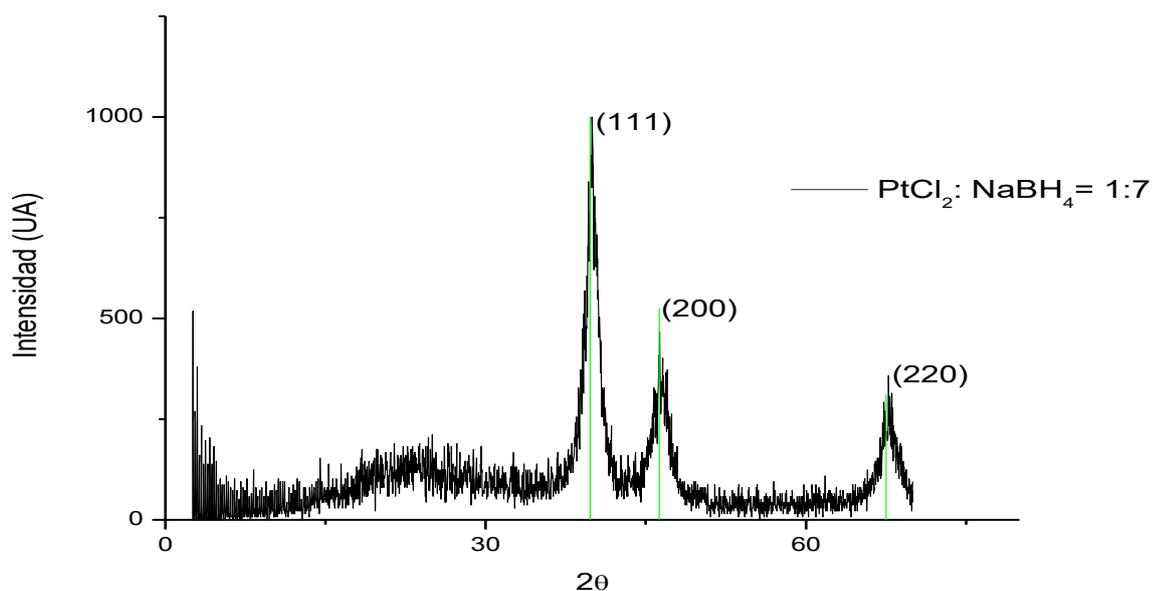


Figura A.10. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:7, de diámetro promedio de 5.84±0.75 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

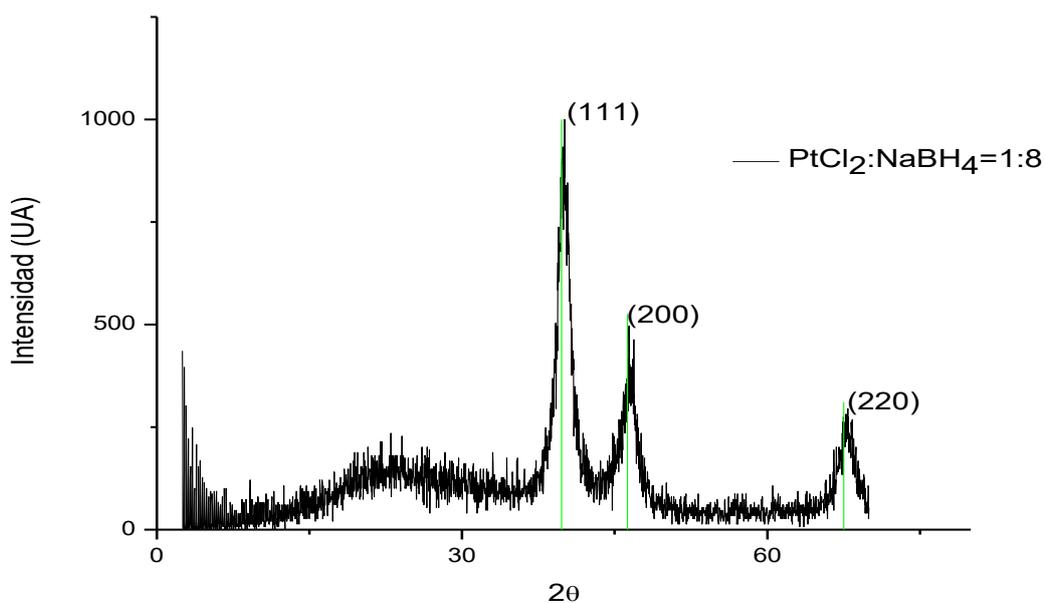


Figura A.11. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II): $\text{BH}_4^+$ : 1:8, de diámetro promedio de  $5.25 \pm 0.50$  nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

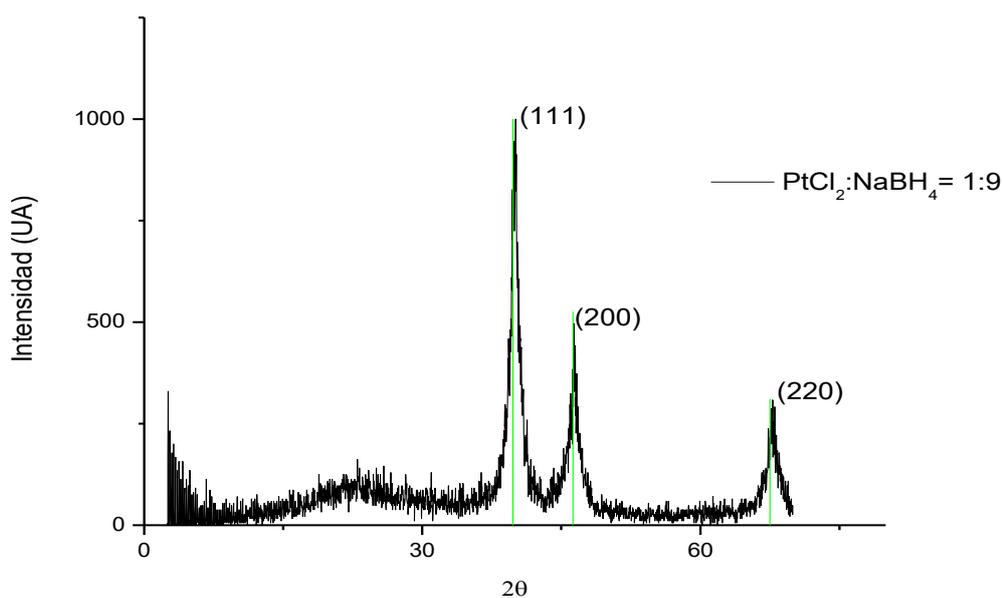


Figura A.12. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II): $\text{BH}_4^+$ : 1:9, de diámetro promedio de  $5.81 \pm 0.79$  nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

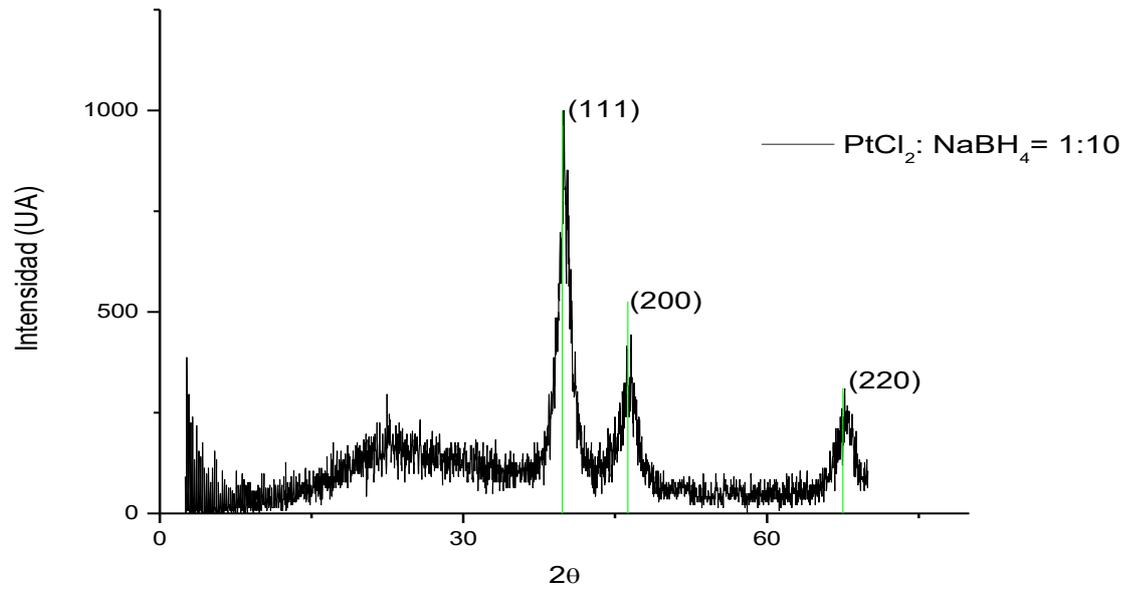
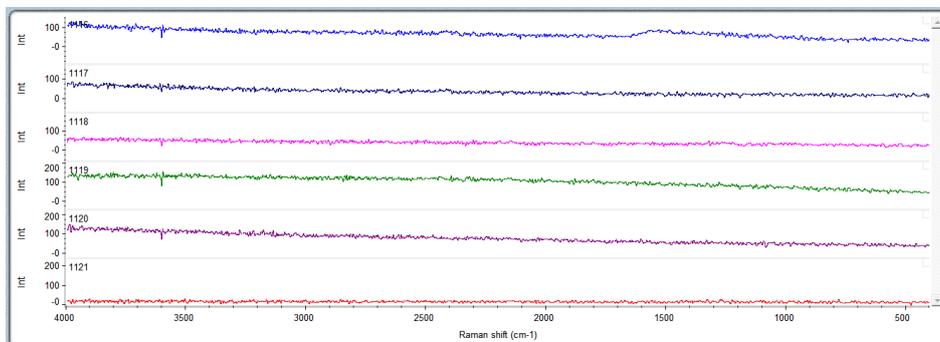
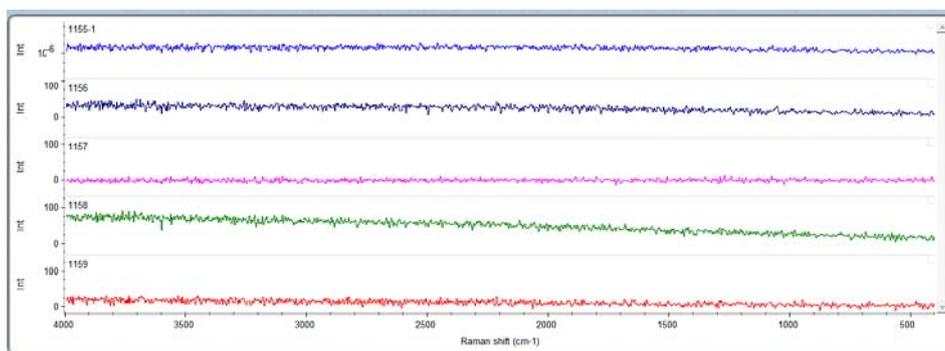


Figura A.13. Difractograma de nanopartículas de Pt(0) relación Pt(II):BH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1:10, de diámetro promedio de 5.48±0.50 nm, se detectan las señales correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), de acuerdo con la tarjeta Pt° 04-802.

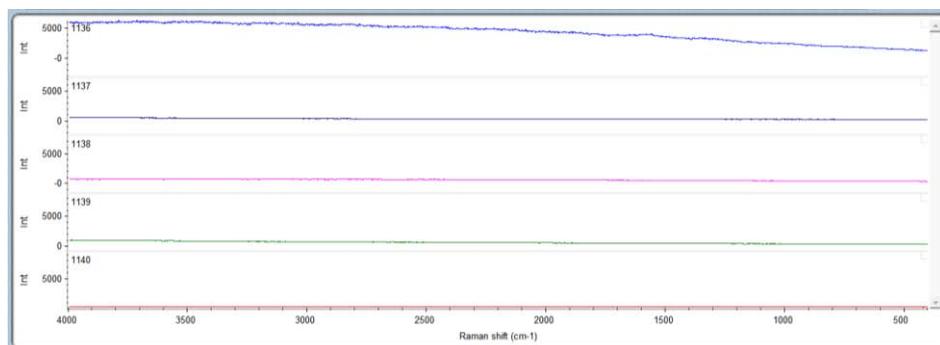
**Anexo B:** Series de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) obtenidas a partir de diferentes relaciones estequiométricas PtCl<sub>2</sub>: NaBH<sub>4</sub>



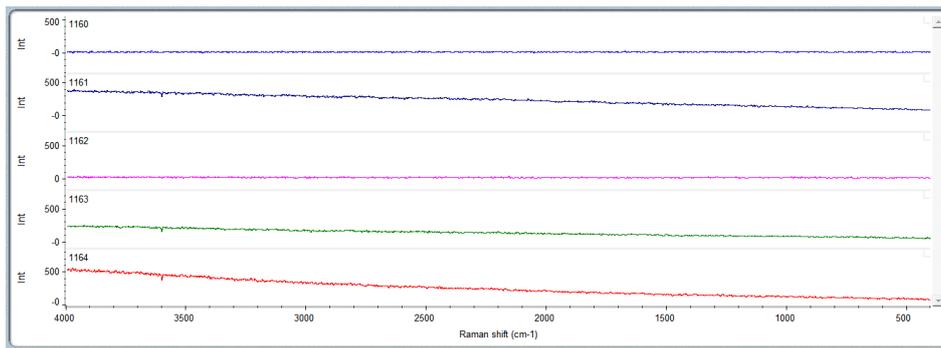
**Figura B.1** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:0.5.



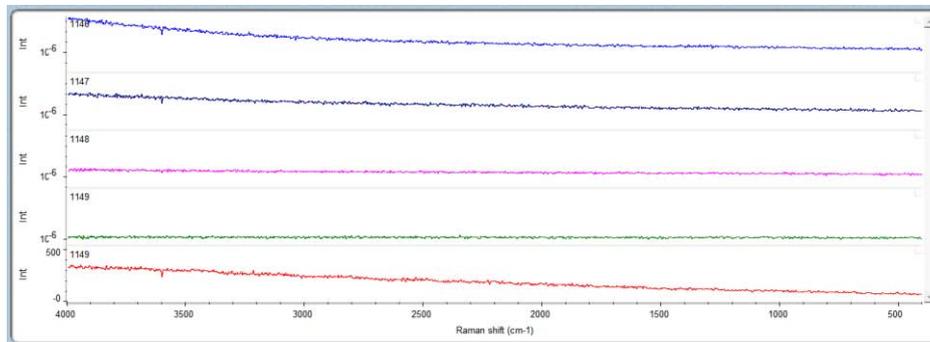
**Figura B.2** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:1.



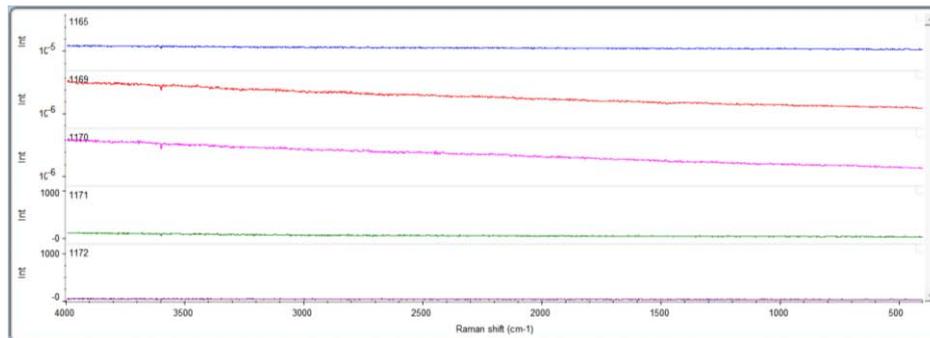
**Figura B.3** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:1.5.



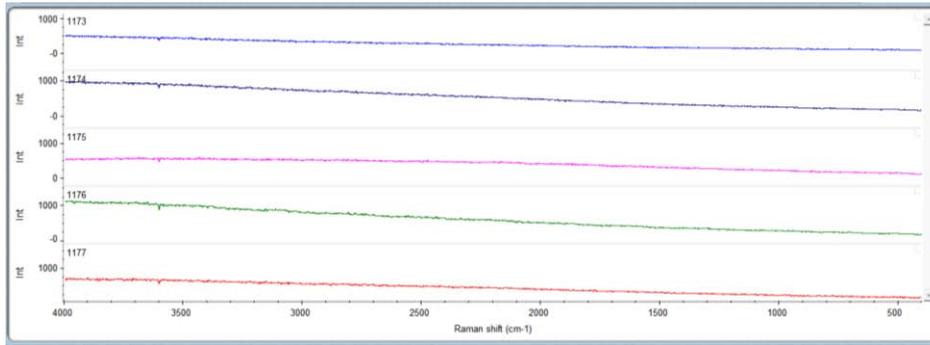
**Figura B.4** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:2.



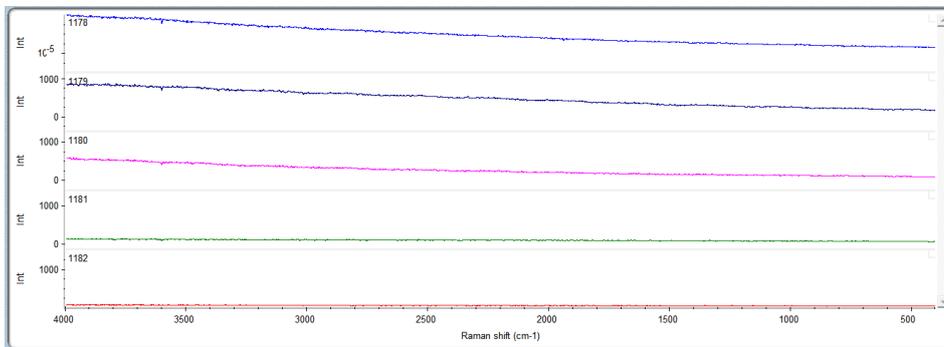
**Figura B.5** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:2.5.



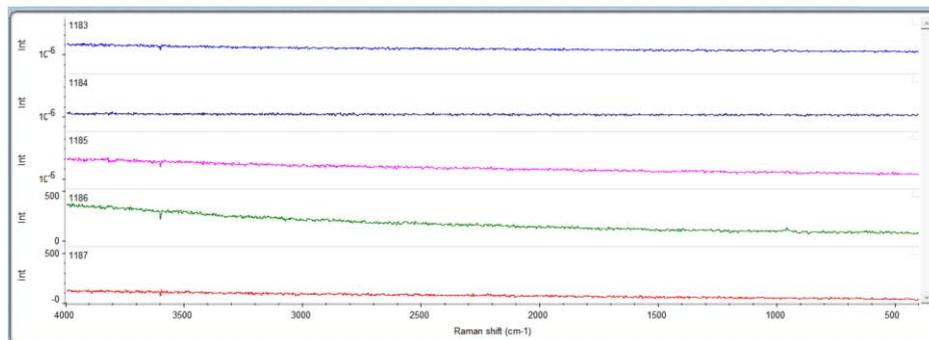
**Figura B.6** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:3.



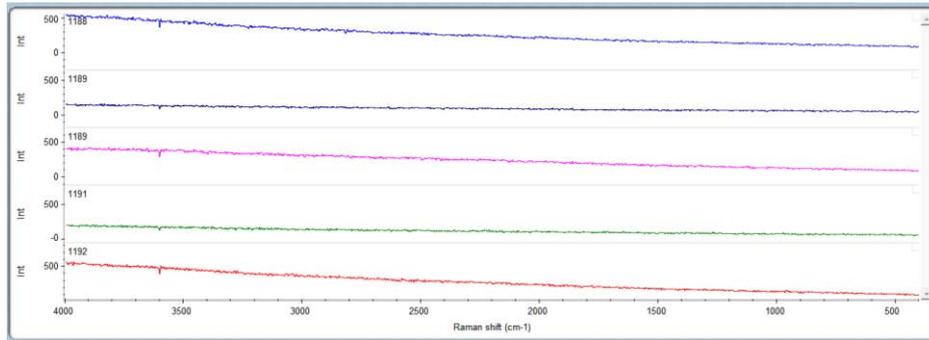
**Figura B.7** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:4.



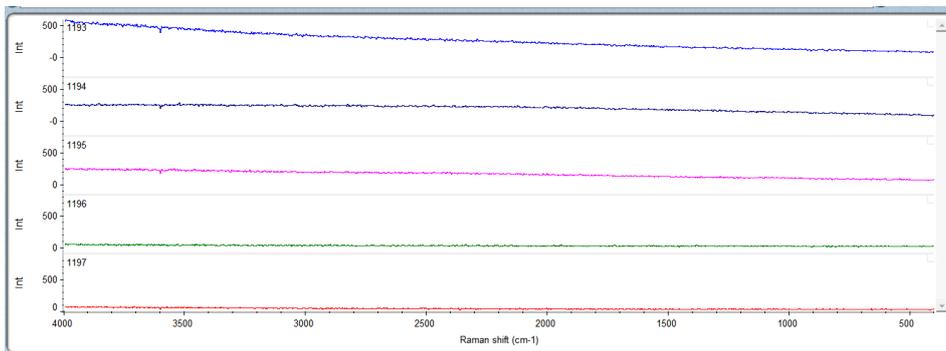
**Figura B.8** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:5.



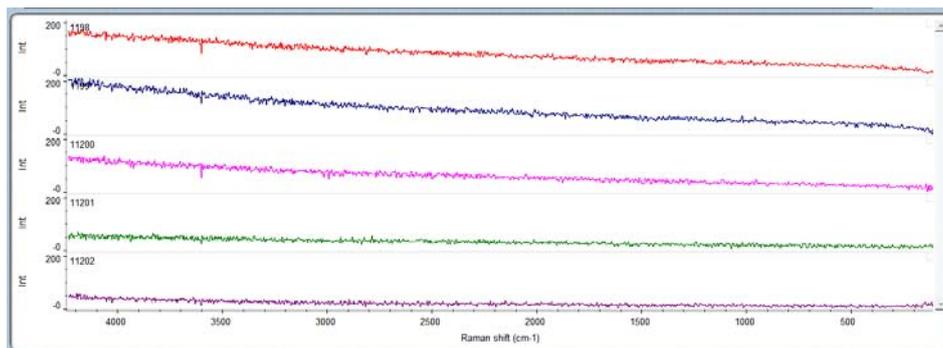
**Figura B.9** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:6.



**Figura B.10** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:7.



**Figura B.11** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:8.



**Figura B.12** Serie de espectros de dispersión Raman de nanopartículas de Pt(0) relación 1:9.



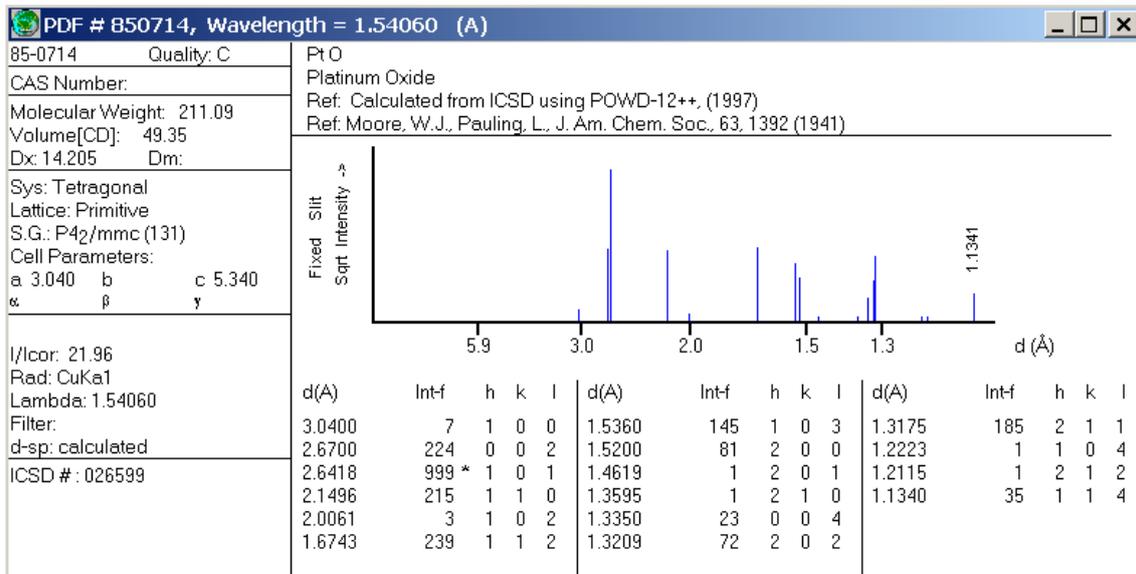


Figura C.2 Tarjeta de difracción de rayos X de polvos: PtO

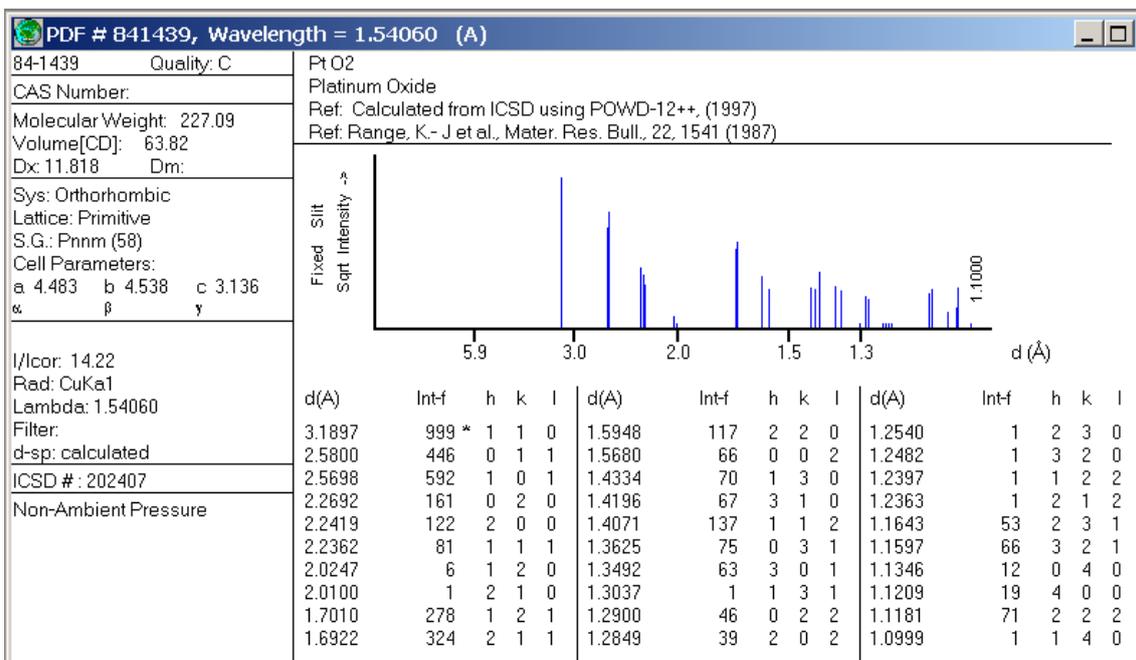


Figura C.3 Tarjeta de difracción de rayos X de polvos: PtO<sub>2</sub>