

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

TITULADO:

**“SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO MAGNÉTICO (CoFe₂O₄/Au) Y
SU APLICACIÓN CATALÍTICA”**

ELABORADO POR:

Samuel Yuri Saire Saire

ASESOR:

Hugo Arturo Alarcon Cavero

LIMA – PERÚ

2019

DEDICATORIA

A mi hijo Denzel que me da la motivación
extra en todo lo que me propongo; y a mi
familia por el apoyo emocional

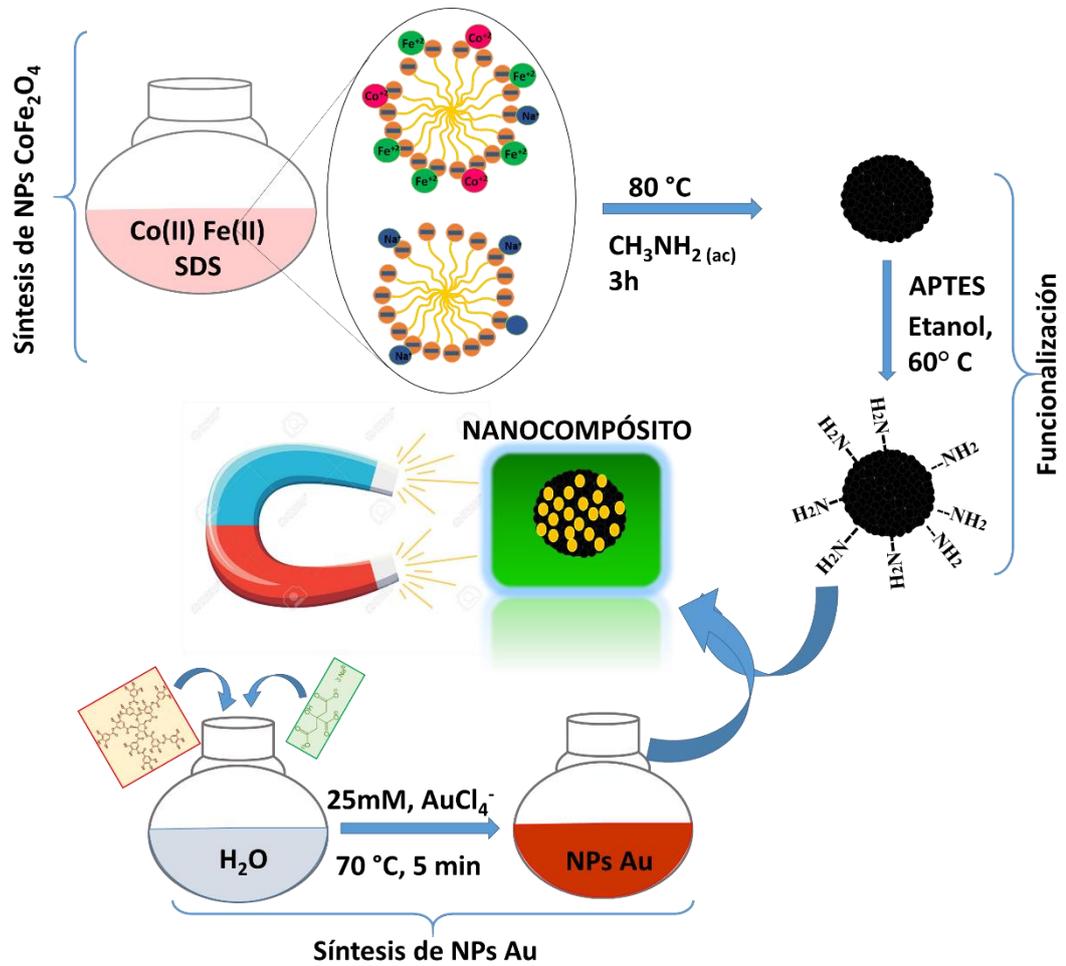
Resumen

En este trabajo presentamos la síntesis, a condiciones rápidas y amigables con el medio ambiente, de un nanocompuesto magnético-híbrido $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. La síntesis de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 se realizó mediante un método por micelas normales usando dodecilsulfato de sodio (SDS) como surfactante, FeCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y metilamina (CH_3NH_2) como sales precursoras y reactivo alcalino, respectivamente. Seguidamente, se funcionalizó la superficie de este óxido con (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES) para tener a los grupos amino ($-\text{NH}_2$) como puntos de anclaje de las nanopartículas de oro NPs Au. Para ello, la síntesis de NPs Au se realizó mediante reducción química a partir de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y citrato de sodio-acido tánico como precursor y reductores, respectivamente. Finalmente se mezcló las dos dispersiones coloidales para obtener el nanocompuesto magnético-híbrido. Para la caracterización de los materiales obtenidos se utilizó espectroscopía UV-Vis, FT-IR y TXRF; difracción de rayos X (DRX), microscopía SEM y un equipo DLS para determinar el tamaño hidrodinámico.

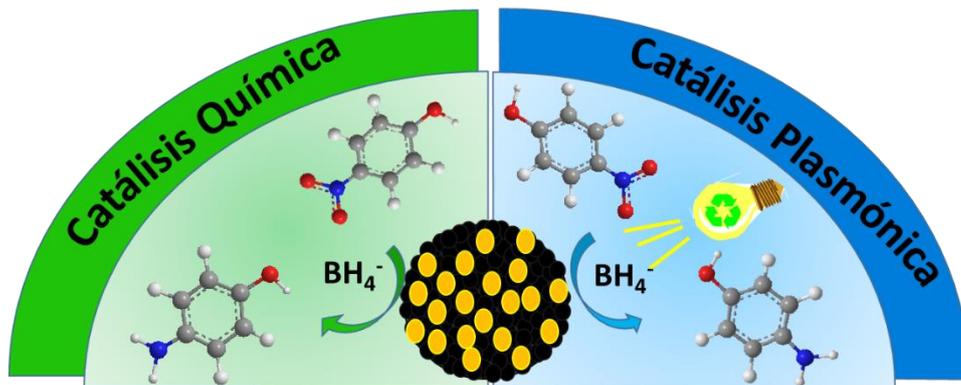
La interacción de estos dos nanomateriales ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$) otorga al material nanocompuesto una excelente actividad catalítica y propiedades magnéticas útiles para su recuperación y reciclaje en procesos catalíticos. Para evaluar el desempeño catalítico, se probó una reacción modelo: la reducción de p-nitrofenol (p-NF) para la formación de p-aminofenol (p-AF). Se siguió esta reacción mediante medidas UV-Vis. Además, investigamos la influencia de la luz solar en la conversión de p-NF, utilizando un simulador solar para la región visible. Esto mejorará este proceso debido a los efectos del fenómeno de resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) en NPs Au.

Resumen Grafico:

Formación de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$:



Evaluación catalítica:



LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

% molAu: Porcentaje molar de Au

(H): campo magnético externo (H)

(K_{p-NF} y $K_{NH_4^-}$): Constantes termodinámicas de adsorción

APTES; (3-aminopropil)triethoxisilano

CMC: Concentración micelar crítica

CoFe₂O₄/APTES: Nanopartículas de ferrita de cobalto funcionalizadas con APTES

CoFe₂O₄/Au; Nanocompósito híbrido magnético

CoFe₂O₄: Nanopartículas de ferrita de cobalto

CTAB: Bromuro de hexadeciltrimetil amonio

DLS: Dispersión Dinámica de luz

E_A: Energía de activación

FCC: Cubica centrada en las caras

FT-IT: Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier

k: Constante de velocidad pseudo-primer orden

LH: Modelo de Langmuir-Hinshelwood

LSPR: Resonancia plasmónica superficial localizada

MeNH₂: Metilamina

NPs Au: Nanopartículas de oro

NPs: Nanopartículas

p-AF: 4-aminofenol

p-NF: 4-nitrofenol

SDS: Dodecilsulfato de sodio

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

SPB: Banda de plasmón superficial

TXRF: Espectroscopía de fluorescencia de rayos X de reflexión total

UV-Vis: Espectrofotometría UV-Vis

Contenido

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	1
1. PERSPECTIVA GENERAL	1
2. MOTIVACIONES.....	2
3. HIPÓTESIS	2
4. OBJETIVO GENERAL	3
4.1. Objetivos específicos	3
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO	4
1. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO:	4
1.1. Ferritas (MFe_2O_4) y magnetita (Fe_3O_4)	5
1.2. Propiedades magnéticas.....	6
2. SÍNTESIS POR MICELAS NORMALES	10
2.1. Clasificación de surfactantes	13
2.2. Concentración micelar crítica (CMC)	15
2.1. Factores en la formación de micelas normales	16
3. NANOPARTICULAS DE ORO	19
3.1. Propiedades físicas y químicas	19
3.2. Métodos de Síntesis	22
4. MATERIALES NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICOS	23
4.1. Métodos de Síntesis	24

5. REDUCCIÓN CATALÍTICA DE p-NF	25
5.1. Mecanismo de reacción	25
CAPITULO III. Parte Experimental	28
1. MATERIALES.....	28
2. MÉTODOS DE SÍNTESIS	29
2.1. Síntesis ferrita de cobalto CoFe_2O_4	29
2.2. Funcionalización de CoFe_2O_4 con APTES.....	29
2.3. Síntesis de nanopartículas oro NPs Au	30
2.4. Síntesis del nancompósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$	30
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	31
4. ENSAYOS CATALÍTICOS-REDUCCIÓN CATALÍTICA DE p-NF.....	32
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	33
1. FORMACIÓN DE LA FASE SÓLIDA CoFe_2O_4	33
1.1. Formación de micelas	33
1.2. Interacción micelas-precursores en solución.....	34
1.3. Formación de la fase sólida	35
2. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO CoFe_2O_4	37
2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	37
2.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	39

2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41
3. FUNCIONALIZACIÓN DE NP's CoFe_2O_4 CON APTES (FNH_2)	42
3.1. Espectroscopía IR (FTIR)	43
3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	45
4. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Au	46
5. SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITO $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$	48
5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	51
5.2. Difracción de rayos X (DRX).....	52
6. ENSAYOS CATALÍTICOS-REDUCCIÓN CATALÍTICA DE p-NF.....	53
6.1. Catálisis de p-NF con $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$	56
6.2. Catálisis de p-NF con CoFe_2O_4	61
6.3. Comparación de parámetros óptimos	62
CONCLUSIONES.....	64
SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	65
BIBLIOGRAFÍA.....	66

Índice de Figuras, Esquemas y Tablas

Figura 1: Estructura de Fe_3O_4 .	6
Figura 2: Diferentes estados magnéticos por la alienación de momentos magnéticos individuales .	7
Figura 3: Alineamiento de los momentos magnéticos de los iones Fe(II) y Fe(III) . [7]	8
Figura 4: Ciclo de histéresis de materiales ferromagnéticos (izquierda) y superparamagnéticos (derecha).	9
Figura 5: Crecimiento y estabilización de NPs	11
Figura 6: Representación de las diferentes arquitecturas micelares	12
Figura 7: A) Morfología de sólidos inorgánicos nanoparticulados, B) Modelos de poro de mesoestructuras de sílica	13
Figura 8: Ejemplo de surfactantes	14
Figura 9: Variación de las propiedades físicas del surfactante SDS por debajo y encima de la CMC	16
Figura 10: Interacción OEM- NPs metálicas	21
Figura 11: SPB de NPs Au dependientes	22
Figura 12: Morfologías típicas de materiales nanocompósito magnéticos	24
Figura 13: Modelo mecanístico de Langmiur-Hinshelwood (LH)	26
Figura 14: DRX de CoFe_2O_4	38
Figura 15: FTIR de CoFe_2O_4 y SDS	40
Figura 16: Imagen SEM de CoFe_2O_4 con aumento x25000	41
Figura 17: Imagen SEM de CoFe_2O_4 con aumento x50000	42
Figura 18: FT-IR de CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{APTES}$ y APTES	44

Figura 19: Microscopía SEM de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{APTES}$	45
Figura 20: Tamaño promedio de NP Au por DLS	47
Figura 21: UV-Vis de NPs Au coloidal	48
Figura 22: UV-Vis de dispersiones: NPs Au, CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-APTES}$ y $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$	49
Figura 23: Interacción electromagnética entre la NP y el sustrato como una función de la separación, modelado usando el método de la imagen. Campo local inducido para un campo aplicado (c) normal y (d) paralelo a la interfaz	50
Figura 24: Imagen SEM $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ ($\text{FNH}_2\text{-Au}$) (aumento de x100000 y x200000)	52
Figura 25: DRX CoFe_2O_4 (negro)y $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (anaranjado)	53
Figura 26: Espectro UV-Vis de la solución de p-NF	55
Figura 27: Espectro UV-Vis de la reducción catalítica de p-NF	56
Figura 28: Efecto de NaBH_4 en la cinética: (A)sin luz y (B) con luz	58
Figura 29: Influencia de la concentración de NPs Au (%mol): A) sin luz,	60
Figura 30: Catálisis de p-NF con CoFe_2O_4 sin Luz (SL) y con Luz (CL)	62
Figura 31: A) Perfil cinético de la reducción de p-NF con $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ B) Constantes de velocidad (k) de pseudo -primer orden.....	63
Esquema 1: Reacción catalítica para la reducción de p-NF	27
Esquema 2: Esquema de proceso de complejación	34
Esquema 3: Mecanismo de silanización de APTES	43
Esquema 4: A) Reacción catalítica de p-NF. B) Procesos catalíticos involucrados ..	57

Tabla 1: Propiedades física y magnéticas de los óxidos.	5
Tabla 2: Reactivos utilizados	28
Tabla 3: Concentración elemental de las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$	54
Tabla 4: Constantes de velocidad de pseudo-primer orden (k) dependientes de la concentración de NaBH_4	58
Tabla 5: Constantes de velocidad de pseudo-primer orden (k) dependiente de la concentración (%mol) de oro (Au)	60
Tabla 6: Constantes de velocidad de pseudo-primer orden (k) para CoFe_2O_4 dependientes de la luz	62

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1. PERSPECTIVA GENERAL

Las nanopartículas (NPs) son materiales con dimensiones nanométricas (10^{-9} m) con características como alta área superficial y efecto de confinamiento cuántico que derivan en fascinantes propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas y magnéticas que dependen fuertemente del tamaño y forma de estas [1]. En particular, las NPs magnéticas tiene amplias aplicaciones en biología y medicina, tales como agentes de contraste para imágenes de resonancia magnética (MIR), transportadores de fármacos, portadores para la separación y purificación de productos bioquímicos o como soporte de materiales catalíticos metálicos, principalmente[2].

La importancia del oro (Au) en catálisis se presenta debido a las propiedades que surgen al reducir el tamaño a escalas nanométricas. La principal característica de las nanopartículas de oro (NPs Au) es la fuerte interacción con radiación electromagnética que produce una excitación electrónica en la superficie de la nanopartícula (NP) llamada resonancia plasmónica superficial localizada (LSPS), este efecto puede favorecer a las transformaciones fotoquímicas. Por otro lado, la alta área superficial presenta reactividad química que puede ser aprovechado para catalizar reacciones. [1] Sin embargo, muchos estudios presentan una mayor eficiencia catalítica cuando las NPs Au son soportadas en óxidos, polímeros, nanoestructuras de carbón, etc., que evitan su aglomeración y favorecen el reciclaje. Mas importante aún, los soportes magnéticos presentan cierta ventaja debido a sus propiedades magnéticas, incluso contribuyendo a la actividad catalítica. [3]

Por otro lado, es importante conocer los mecanismos por el cual se forman las NPs y a partir de ello modificar las condiciones de reacción para controlar las etapas de este mecanismo, con el fin de obtener tamaño, formas y propiedades específicas de la NP. En este punto, los surfactantes cumplen la función de controlar la homogeneidad del material

2. MOTIVACIONES

El estudio del diseño de materiales nanocompuestos, sintetizados mediante procesos químicos, son un campo de investigación en crecimiento, ya que se requiere de un ordenamiento espacial uniforme para presentar propiedades definidas, que la que se consigue con materiales mezclados sin uniformidad alguna. Por ello, se pueden conseguir nanocompuestos core-shell, Core/Hollow-Shell, decorados, inmersos en un matriz porosa, Dumbbell, Colloidal crystals, etc.

Específicamente, la configuración morfológica de materiales nanocompuesto híbrido magnético (óxido/metal) generalmente mejora la actividad catalítica de la nanopartícula metálica. Mas aun, nanopartículas metálicas tales como plata u oro (Ag, Au) generan gran interés debido a sus propiedades plasmónicas que son generadas por la interacción con una cierta longitud de onda de la luz en el rango visible. Esta propiedad presenta diversas aplicaciones entre las cuales está la fotocatalisis plasmónica.

3. HIPÓTESIS

Las nanopartículas de oro (NPs Au) de tamaño menor a 10 nm presentarán estabilidad frente a la aglomeración-agregación cuando se encuentren soportadas en la superficie de las NPs de ferrita de cobalto (NPs $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$).

Estas nanopartículas soportadas presentarán mayor actividad catalítica (en presencia y ausencia de luz solar) en comparación a las NPs Au libres (sin soportar).

4. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar un material nanocompuesto híbrido magnético $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ y estudiar su actividad catalítica en una reacción de reducción de p-nitrofenol.

4.1. Objetivos específicos

- i. Sintetizar las nanopartículas (NPs) de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 mediante método micelar.
- ii. Funcionalizar las NPs CoFe_2O_4 con APTES para obtener puntos de anclaje.
- iii. Sintetizar las nanopartículas de oro (NPs Au).
- iv. Decoración uniforme de NPs CoFe_2O_4 con NPs Au
- v. Estudiar la actividad catalítica del nanocompuesto $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ mediante la reducción de p-nitrofenol (p-NF) como reacción modelo.
- vi. Estudiar la influencia de la luz solar en el aumento de la actividad catalítica por efectos plasmónicos de las NPs Au.

CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

1. NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO: [4] [5]

La magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son los óxidos más comunes y de aplicación tecnológica. La hematita, también conocido como óxido férrico es de color rojo sangre, si esta finamente dividido, o negro-gris si está en rocas minerales, siendo a menudo, el producto final de las transformaciones de los otros óxidos, siendo estable a temperatura ambiente. La maghemita está presente en los suelos por la oxidación de la magnetita (formando soluciones sólidas) o como producto del calentamiento de otros óxidos (metaestable con hematita). La magnetita, óxido de color negro, presenta fuerte magnetismo en comparación a los otros óxidos de metales de transición. Un resumen de las propiedades de estos óxidos magnéticos se presenta en la siguiente tabla (**tabla 1**):

Tabla 1: Propiedades física y magnéticas de los óxidos.[5]

PROPIEDADES	ÓXIDOS		
	Hematita	Magnetita	Maghemita
Fórmula molecular	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Densidad (g/cm³)	5.26	5.18	4.87
Pf (°C)	1350	1583-1597	-
	6.5	5.5	5
Tipo de magnetismo	Ferromagnético o antiferromagnético (bajo)	Ferrimagnético	Ferrimagnético
Temperatura de Curie	956	850	820-986
Ms a 300 k (a.m²/kg)	0.3	92-100	60-80
$\Delta G^\circ f$ (kJ/mol)	-742.7	-1012.6	-711.1
Sistema cristalográfico	Romboedro, hexagonal	Cúbico	Cúbico o tetraedro
Tipo de estructura	Corundum	Espinela inversa	Espinela mixta
Grupo espacial	R3c (hexagonal)	Fd3m	P4 ₃ 32 (Cúbico); P4 ₁ 2 ₁ 2 (tetraedro)
Parámetro de red	a= 0.5034, c= 1.375 (hexagonal) a _{Rh} = 0.5427, α = 55.3° (romboedro)	a= 0.8396	a= 0.83474 (cúbico) a= 0.8347, c= 2.501 (tetragonal)

1.1. Ferritas (MFe₂O₄) y magnetita (Fe₃O₄)

La magnetita y las ferritas pertenecen a la familia de las espinelas, específicamente son espinelas inversas, los cuales presentan una estructura cubica centrada en las caras (FCC). La espinelas inversas presenta una celda unidad (**figura 1**) en la cual los iones oxígeno (32 átomos) forman un arreglo empaquetado cerrado cubico y los iones M (II) (M: Co, Ni, Fe, Cu, etc.) y Fe(III) ocupan los sitios intersticiales: los iones Fe(III) (16 átomos) están presentes tanto en sitios octaédricos y tetraédricos mientras que los cationes M(II) (8 átomos) están presentes solo en sitios octaédricos [6].

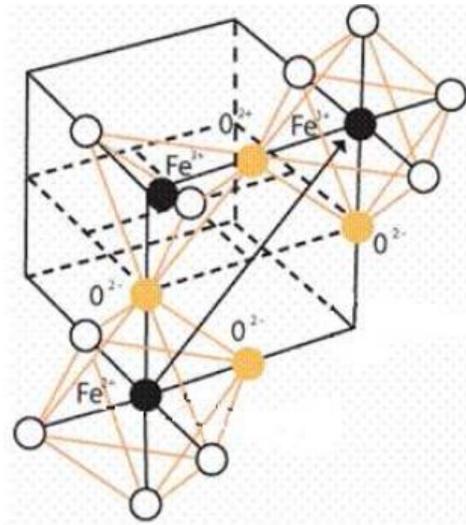


Figura 1: Estructura de Fe_3O_4 [6].

1.2. Propiedades magnéticas

Los materiales magnéticos son clasificados en relación con la respuesta frente a un campo magnético externo aplicado. Entonces, la descripción de las orientaciones de los momentos magnéticos en el material nos ayudan a clasificar las diferentes formas de magnetismo [6]. Existen 5 tipos básicos de magnetismo: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo. (**Figura 2**).

En un estado paramagnético los momentos magnéticos atómicos individuales están alineados en forma aleatoria y por ellos el momento magnético total es cero, pero bajo la presencia de un campo magnético algunos de estos momentos magnéticos se alinean y aparece un pequeño momento magnético neto. En un estado ferromagnético, en el cristal todos los momentos individuales esta alineados incluso sin la intervención de

un campo magnético externo. En un estado ferrimagnético, en el cristal, tiene un momento magnético neto de dos tipos de átomos con momentos de diferente intensidad que se alinean de forma antiparalela, y en un estado antiferromagnético el momento magnético neto de la alineación antiparalela es el mismo, resultando de momento neto cero.

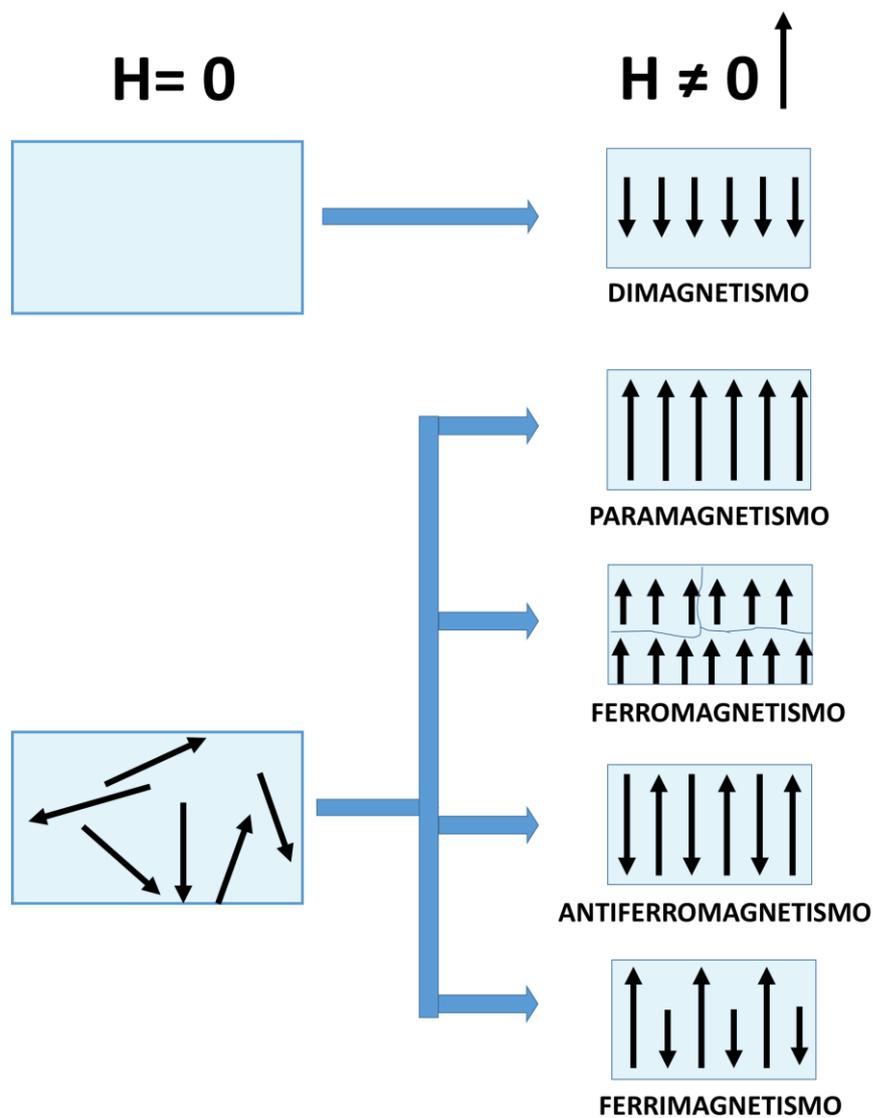


Figura 2: Diferentes estados magnéticos por la alineación de momentos magnéticos individuales [5].

La magnetita y las ferritas presentan propiedades ferrimagnéticas, ya que presentan dos átomos de diferente momento magnético MFe_2O_4 . Como los iones Fe (III) ocupan tanto los sitios tetraédrico y octaédricos; los momentos magnéticos del Fe (III) en estas dos posiciones están alineados en forma antiparalela, cancelándose mutuamente. Por ello, el momento magnético neto dependerá de los iones M (II) que ocupan la mitad restante de los sitios octaédricos (**Figura 3**).

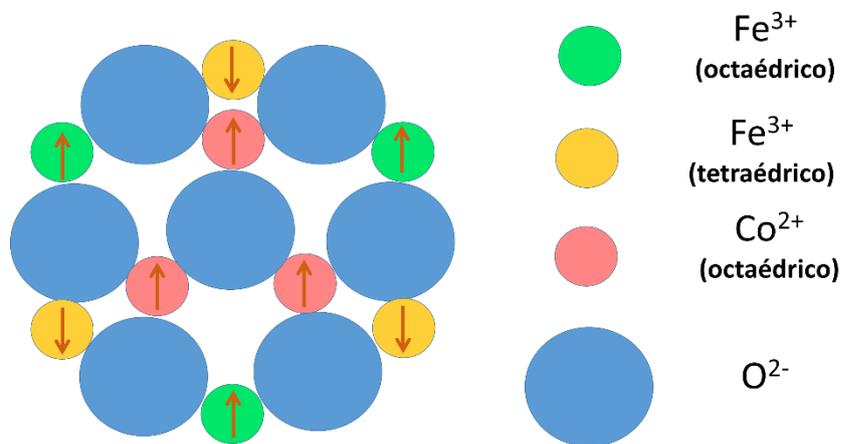


Figura 3: Alineamiento de los momentos magnéticos de los iones Fe(II) y Fe(III).[7]

En un material ferromagnético *bulk*, la magnetización M es la suma de todos los vectores de todos los momentos magnéticos de los átomos en el material por unidad de volumen, siendo el material *bulk* compuesto por dominios con propio vector de magnetización. Debido a ello, los materiales ferromagnéticos presentan histéresis por presentar remanencia magnética al retirar el campo magnético externo (H) (**figura 4**).

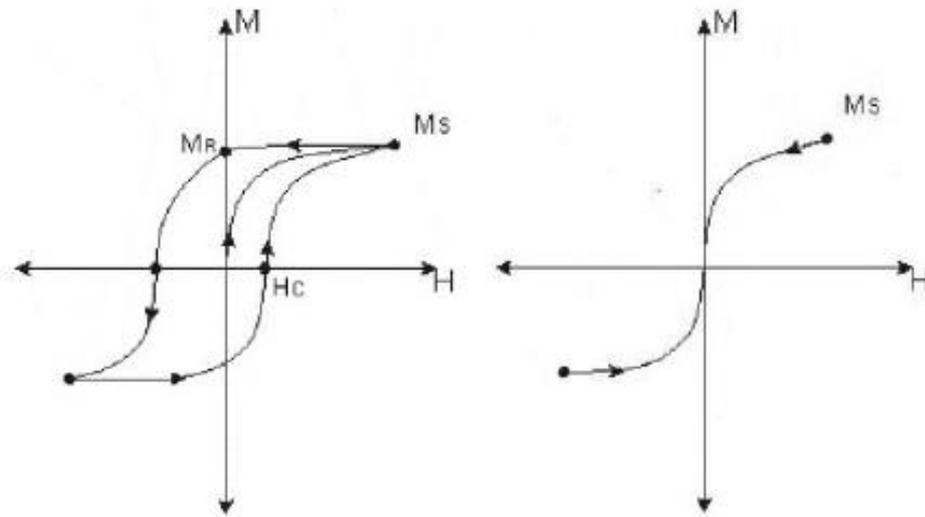


Figura 4: Ciclo de histéresis de materiales ferromagnéticos (izquierda) y superparamagnéticos (derecha).[8]

El método de síntesis influye en las propiedades magnéticas del material obtenidos, ya que influirá el tamaño, forma, defectos superficiales, composición química y, además, la modificación de la superficie. Así, nanopartículas de magnetita menores a 10 nm son superparamagnéticas, además estas propiedades van a depender de su cristalinidad. Por ejemplo, Margulies et al. [9] reportó que la coercitividad (intensidad de campo magnético aplicado a un material para reducir su magnetización a cero, luego de que la muestra ha sido magnetizada hasta saturación, es afectada por la morfología del cristal en el siguiente orden: < esfera < cubo < octaedro.

2. SÍNTESIS POR MICELAS NORMALES [10] [11] [12]

Los surfactantes, tensoactivos o agentes de superficie activa son compuestos anfifílicos o anfipáticos, los cuales tienen una parte que presenta afinidad por el medio polar y otra que es afín al medio apolar. En medio acuoso se define como aquella molécula que presenta una parte hidrofílica (cabeza polar) y cadena hidrofóbica (cola apolar) que generalmente es una cadena de carbono. Esta parte hidrofílica interactúa con el medio acuoso ya sea por solvatación vía dipolo-dipolo o ion-dipolo, por lo cual alteran la tensión superficial y/o interfacial de este medio [11].

Las aplicaciones de estas moléculas son diversas, por ejemplo son utilizadas en diversas industrias tales como detergentes, alimentos, bebidas, farmacéutica, cosméticos, aire acondicionado, formulaciones para inhibidores de corrosión, etc. [13]. En la síntesis de nanopartículas se utilizan surfactantes específicos, ya sea en síntesis acuosa, orgánica o por microemulsión. Por ejemplo, los surfactantes de tipo no iónicos tales como Span 80, Triton X-100, NP-5, NP-9, etc.; entre los tipos aniónicos tenemos NaAOT, Dodecilsulfato sódico (SDS), Oleato de sodio y entre los tipos catiónicos los alquilamonio cuaternario, principalmente el Bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB) es el más ampliamente usado para síntesis.

La función de los surfactantes en la síntesis de óxidos nanoparticulados dependerá principalmente de la concentración de ella. A concentraciones menores a la concentración micelar crítica (CMC) el surfactante no formará micelas, con lo cual actuará como estabilizante y controladores de tamaño (**figura 5**).

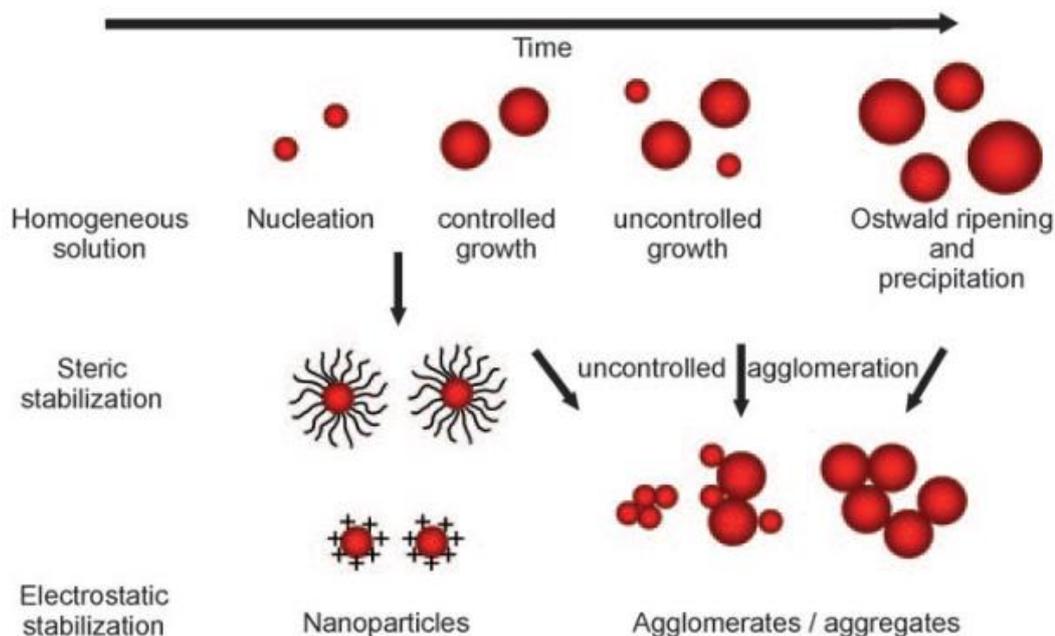


Figura 5: Crecimiento y estabilización de NPs [1]

A concentraciones por encima de la CMC, el sistema cambia abruptamente de propiedades. Los cambios en las propiedades del sistema son atribuidos a la agregación de las moléculas cuando pasan una concentración umbral, formando *clusters* con organización específica llamadas ‘micelas’ y la concentración umbral es denominada CMC. Tales micelas son llamadas *normales* cuando son formados en medio acuoso e *inversas* cuando son formadas en medio orgánico. Cabe recalcar que la CMC de un surfactante no necesariamente será el mismo en medio acuoso que en medio orgánico, y en este último es difícil un cálculo preciso. En la **figura 6** presentamos las arquitecturas ordenadas:

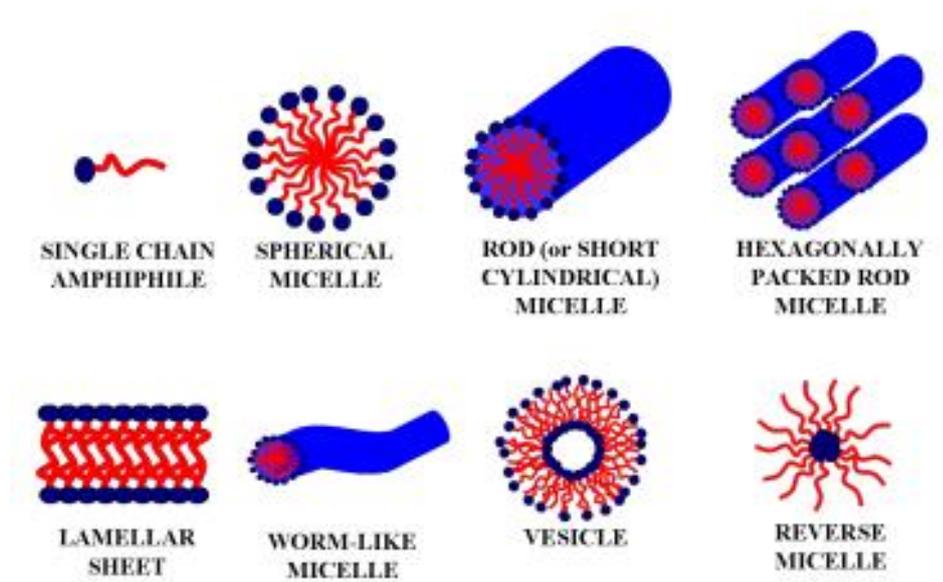


Figura 6: Representación de las diferentes arquitecturas micelares [14]

Un cambio en la arquitectura del agregado molecular o *cluster* hacia la formación de geometrías mucho más complejas, está relacionado con muchos factores, tales como concentración del surfactante, variación de la CMC, variación del número de agregación y naturaleza química del sistema micelar. Con estas variaciones estas micelas sirven como modelo para direccionar la formación de NPs con morfología definida (**Figura 7-A**) y características mesoporosas (**Figura 7-B**).

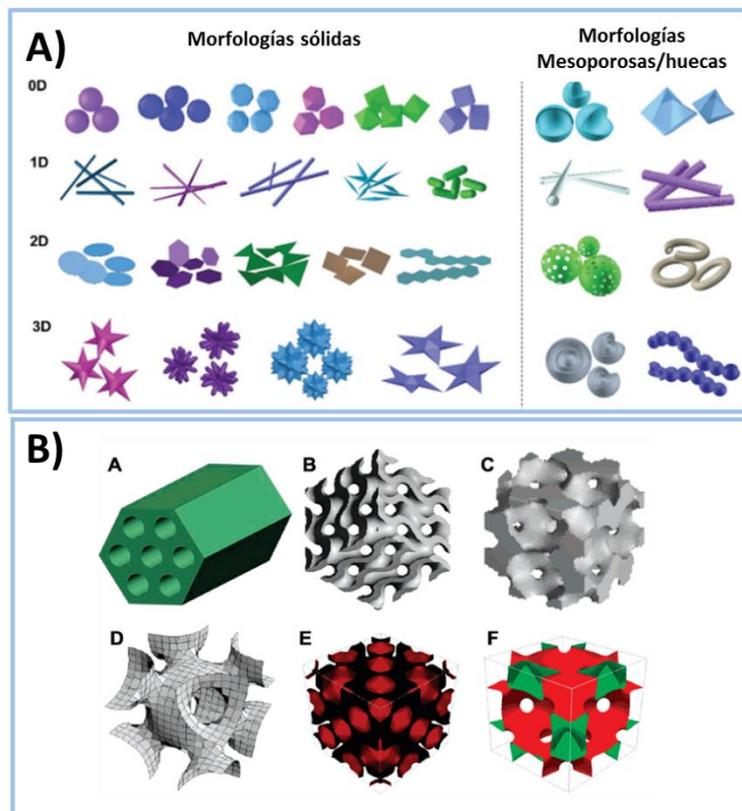


Figura 7:A) Morfología de sólidos inorgánicos nanoparticulados,[15] B) Modelos de poro de mesoestructuras de sílica [16]

2.1. Clasificación de surfactantes [10]

Los surfactantes se clasifican en cuatro tipos que principalmente se diferencian en la parte polar o cabeza. Entre ella tenemos a los surfactantes catiónicos, aniónicos, no-iónicos y anfotéricos o zwitteriónicos. Este último presenta, en la cabeza hidrofílica, fragmento aniónico y catiónico a la vez, y sus propiedades son sensibles al pH del medio u otras que no se alteran con una variación del pH. En la **Figura 8** se presentan ejemplos de las estructuras moleculares de cada tipo.

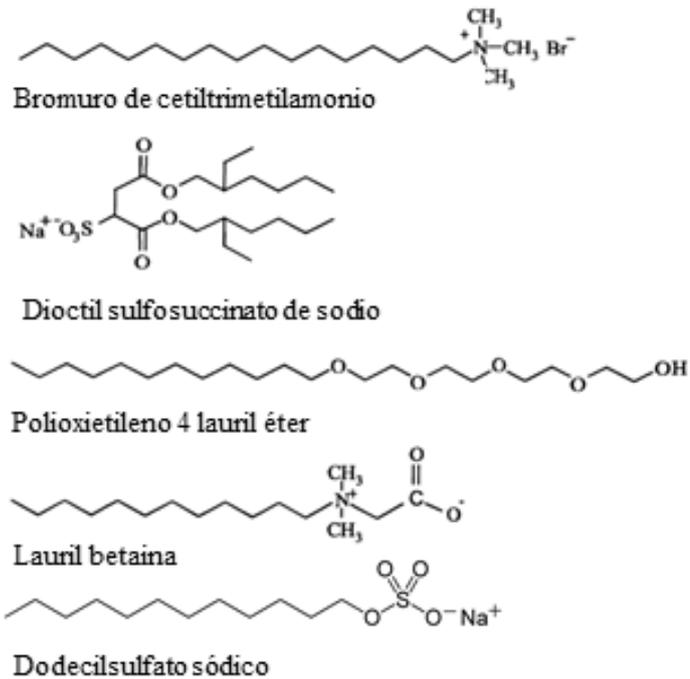


Figura 8: Ejemplo de surfactantes [10].

Podemos afirmar que un surfactante aniónico o catiónico son llamados así, debido a que en solución acuosa se disocian de sus contraiones catiónicos y aniónicos, respectivamente. Sin embargo, la disociación de este contraión no es cuantitativa cuando esta disuelta. Esta disociación está relacionada a un parámetro α que representa la fracción de contraión disociado en una micela. En el caso del surfactante dodecilsulfato de sodio (SDS), con concentraciones cercanas a la CMC, el valor de α está entre 0.14 a 0.7. Bunton *et al.* describió la región interfacial (capa de Stern) entre el surfactante iónico y el medio acuoso con la presencia de tres componentes i) cabeza hidrofílica del surfactante, ii) una fracción de contraiones, y iii) moléculas de agua.

2.2. Concentración micelar crítica (CMC) [10]

Una importante característica de un surfactante, disuelto en un solvente (ya sea en fase orgánica o acuosa), es que por encima de una concentración umbral, las moléculas que lo constituyen causan un abrupto cambio en las propiedades del sistema. Entre estas, pueden ser alteradas la tensión superficial, conductividad, densidad, etc. Por ejemplo, para el SDS disuelto a concentraciones por debajo de la CMC, las propiedades fisicoquímicas como la conductividad o fuerza electromotriz se asemejan a un electrolito fuerte. Por encima de la CMC estas propiedades cambian drásticamente, indicando cambios en el sistema por la alteración de la concentración, esto lo ilustra Preston et al. [17].

En términos del modelo de separación de pseudo-fase se define a la CMC como la concentración máxima de solubilidad del monómero en un solvente particular. El modelo de separación de pseudo-fase sirve bastante bien para discutir la formación de micelas con diferentes tipos de asociaciones (arquitecturas) [18]. Los valores de la CMC, a concentraciones superiores a este, son importantes en los procesos industriales en el que se aplican los surfactantes, tales como procesos minerales, productos de cuidado personal, transporte de fármacos, tecnologías de remediación, etc. La medida de la CMC se puede realizar por varios caminos ya sea UV-Vis, FT-IR, fluorescencia, RMN, calorimetría, voltametría, conductividad, tensión superficial, entre otros. [10] Además, el camino para obtener el valor de la CMC es graficando una propiedad física vs la concentración del surfactante y observar el corte en la gráfica (**Figura 9**).

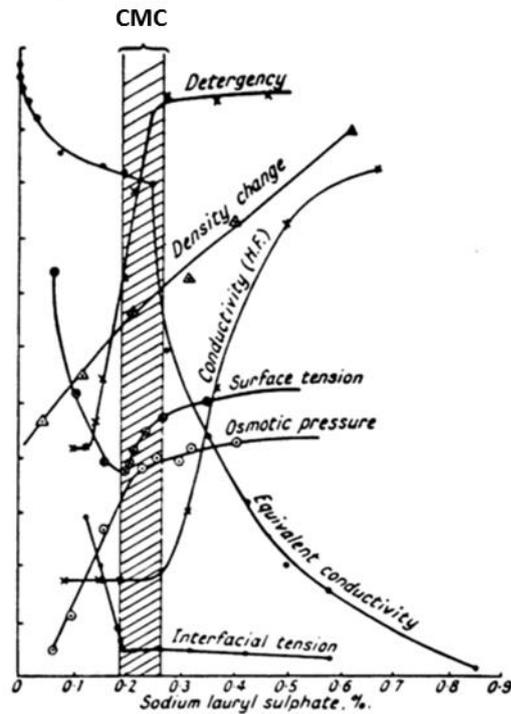


Figura 9: Variación de las propiedades físicas del surfactante SDS por debajo y encima de la CMC [17]

2.1. Factores en la formación de micelas normales [18] [19] [10] .

Los factores que afectan a la formación de micelas normales están directamente relacionadas a las características o propiedades de los surfactantes, tales como estructura química, naturaleza de la parte hidrofóbica, contracción, y además la química de la fase continua, en la cual el surfactante estará disperso. La CMC es un parámetro que se ve alterado con estas características y que sirve para estudiar estas variaciones

2.1.1. Estructura de la especie anfifílico

La estructura de la especie anfifílica presenta tres partes: cadena hidrofóbica, cabeza hidrofílica y contraión. Cada una de estas partes afectan el valor de la CMC, aunque la variación de la CMC no es afectada sistemáticamente.

a. Parte hidrofóbica (cola)

La longitud de la cola hidrofóbica es el factor principal que afecta a la CMC, esta se puede cuantificar con la ecuación de Klevens:

$$\log(CMC) = A - Bn_c$$

Donde A y B son constantes de una serie homóloga, además de que es dependiente de la temperatura, y n_c es el número de carbono en la cadena carbonada. La ecuación nos sugiere que la CMC decrece logarítmicamente con el aumento del número de carbonos. Sin embargo, esta ecuación describe bien a una serie homologa de cadena simple C_nH_{2n+1} . Pasado los 18 grupos metil en una cadena, un aumento de grupos metilos afecta mínimamente a la CMC. La presencia de enlaces dobles o especies polares en la cadena hidrofílica generalmente aumenta la CMC.

b. Parte hidrofílica (cabeza)

Para surfactantes con la misma cadena carbonada las especies iónicas presentan altos valores de CMC en comparación a las especies no-iónicas y anfotéricas. Además,

surfactantes con más de una cabeza hidrofílica presentan mayores valores de un surfactante con cabeza simple.

c. Contraíón

La formación de micelas está relacionado a la interacción del solvente con el grupo polar iónico del surfactante, es decir una mayor solubilidad del surfactante ocurrirá cuando la surfactante se ionice completamente. Por ello, un aumento en el grado de unión entre el grupo polar iónico y el contraíón disminuirá el valor de la CMC. Para una cola y cabeza aniónica específica el valor de la CMC puede decrecer en el orden de $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{N}(\text{NH}_3)_4^+ > \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+ > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$. Para cabezas catiónicas como el los harulos de dodeciltrimetilamonio el valor decrece en el orden de $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Por otro lado, el aumento en el número de valencia del contraíón (mono > di > tri) decrece el valor de la CMC. [19]

d. Naturaleza química de la fase continua

Las variaciones en la química del sistema micelar pueden afectar significativamente en el agregado de moléculas anfifílicas. Por ejemplo, la presencia de sales u otras especies químicas puede afectar en el número de agregación, CMC y otras propiedades en la micela. En la síntesis de nanopartículas, la variación de pH causa un cambio de estructura micelar del sistema [16].

3. NANOPARTICULAS DE ORO [20]

El oro (Au) tiene, sin lugar a duda, una creciente atención en el campo de la nanociencia y la nanotecnología, debido a que a una escala nanométrica (<100 nm) presenta fascinantes propiedades que son muy diferentes a las del Au *bulk*. Específicamente, las NPs Au presentan propiedades ópticas, eléctricas, fluorescencia, magnéticas y catalíticas que dependen del tamaño y la forma de las NPs sintetizadas y que puede ser aplicado en un amplio rango de tecnologías, tales como en bionanotecnología, catálisis química y plasmónica; dispositivos electrónicos, sensores químicos, reconocimiento molecular (Raman SERS). Para ello es fundamental la estabilización de NPs Au en medio acuoso a fin de preservar sus propiedades, debido a que presenta alta energía superficial que provoca la aglomeración de las mismas, modificando sus propiedades iniciales. Para ello se utiliza agentes estabilizantes como surfactantes, contra iones o polímeros.

En esta parte nos centraremos en los dos tipos de síntesis más utilizados y las propiedades que involucran a su actividad catalítica.

3.1. Propiedades físicas y químicas [21] [22]

Las propiedades físicas de NPs Au son fuertemente dependientes de su tamaño, ya que la estructura electrónica de las NPs cambia con el tamaño y la forma. Por ejemplo, *clusters* pequeños (<2 nm) de Au presentan band gap, a diferencia de NPs Au

con tamaño de 10-100 nm. Esto se puede evidenciar con el descenso del pico de absorción en un espectro UV-Vis cuando se disminuye el tamaño de las NPs, observándose un corrimiento hacia longitudes de ondas menores y disminución de la sección transversal de extinción. Por otro lado, los *clusters* de Au funcionalizados con compuestos tiolados exhiben un comportamiento ferromagnético, a diferente de comportamiento diamagnético del oro bulk y NPs Au débilmente protegidos. Una respuesta fluorescente se observa en *clusters* protegidos con moléculas fluorescentes, tales como polioctiltiofenil, fluorenil, etc., este fenómeno es de interés del campo de la fotónica.

El oro es muy conocido por ser químicamente inerte, siendo resistenten a la oxidación. Sin embargo, en 1970 Parravano et.al reportó la actividad del oro para la reacción de transferencia de oxígeno/hidrógeno y la reducción de NO por H₂.

3.1.1. Resonancia de Plasmón Superficial en NPs Au

Las soluciones coloidales de NPs Au presentan colores monocromáticos que se asocian a un determinado tamaño de NP, este fenómeno macroscópico se asocia a un fenómeno microscópico llamado Resonancia de Plasmón Superficial Localizada (LRPS). Los Plasmones son oscilaciones colectivas de electrones de conducción en metales (e^- s d en Ag y Au) debido a la interacción con ondas electromagnéticas de una luz incidente (**Figura 10**). Es decir, un electrón puede desplazarse de su posición de equilibrio en una red de iones cargados positivamente. Una excitación de plasmones *bulk*, por una onda electromagnética, no está permitida ya que las energías de

plasmones y fotones no se cruzan. [20] Sin embargo, en superficies más reducidos, como NPs Au, para una longitud de onda mucho más larga que el tamaño de la NP, se puede observar las oscilaciones dipolares colectivas resonantes con la frecuencia de la luz causando una oscilación permanente.

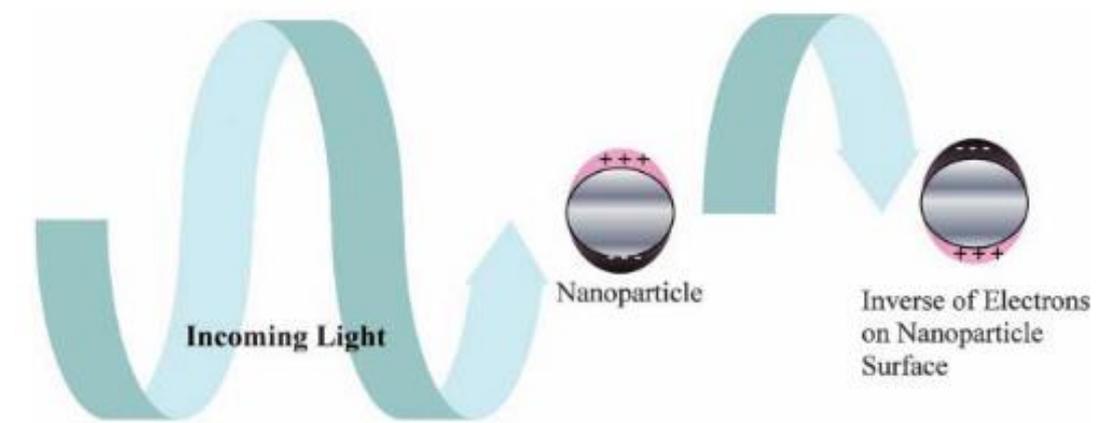


Figura 10: Interacción OEM- NPs metálicas [20]

En un análisis espectroscópico UV-Vis se observa una banda de plasmón superficial (SPB). De acuerdo a la teoría de Mie, la sección transversal total, compuesta por el plasmón superficial de absorción y dispersión, está dada por la suma de todas las oscilaciones eléctricas y magnéticas. Las principales características de la SPB son: i) su posición alrededor de 520, ii) decrecimiento de la forma con el tamaño de la NP, iii) Las NPs Au <2nm (*clusters*) y el oro *bulk* no presentan SPB. Además, la forma (**Figura 11**), el tamaño de las NPs, constante dieléctrica e índice de refracción del medio van a influenciar en la SPB. [20]

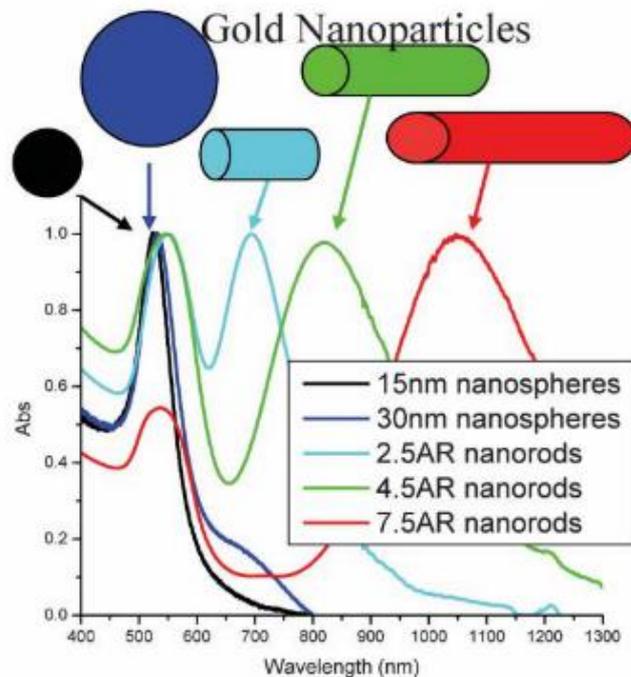


Figura 11: SPB de NPs Au dependientes [20]

3.2. Métodos de Síntesis [22][20] [21]

Muchos métodos de síntesis han surgido para obtener NPs Au, y todos estos se centran en el control del tamaño, forma, estructura y las propiedades superficiales para dirigirlo a un área específica de aplicación. Para ello los investigadores estudian los mecanismos y parámetros de reacción, a fin de controlar las características y propiedades de las NPs Au.

Existen dos estrategias generales para obtener NPs Au. La primera que se da en dos fases es llamada el método de Brust, reportado en 1995. Consiste en la utilización de un reductor inorgánico NaBH_4 y estabilizantes tiolados orgánicos ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-SH}$). Esta síntesis se caracteriza en obtener nanopartículas del orden de tamaño de 1-5 nm que

son muy estables en medio orgánico. la segunda y más ampliamente utilizada es por reducción de AuCl_4^- por citrato en medio acuoso, reportado por Turkevich en 1951 [23]. El control de las características finales de las NPs Au son determinadas por la temperatura, relación molar y orden de adición de los precursores. Sin embargo, el tamaño de NPs obtenidas con este método están por encima de 10 nm. Por ello, muchas variaciones en la síntesis se han dado a fin de obtener tamaños de 1-10 nm, que sirvan como semillas para el crecimiento de NPs Au con forma específica. Por ejemplo, la adición de otros reductores inorgánico u orgánico, tales como NaBH_4 , ácido ascórbico, ácido tánico; estos compuestos, junto a contra iones, sirven como controladores para direccionar el crecimiento.

4. MATERIALES NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICOS [3]

Se define a los materiales nanocompósito a aquellos materiales que están constituidos por varios componentes o fases, y que además al menos uno de sus componentes sólidos presente una estructura en escala nanométricas (<100 nm) en una o sus tres dimensiones. La modificación y mejora de materiales, con la incorporación de NPs, ya se aplica en la industria [1]. Una clasificación más precisa de los nanocompósitos magnético son los llamados **nanocompósito híbrido magnético**, están constituidos por nanopartículas magnéticas (NPs Fe, Co o óxidos) y materiales inorgánicos u orgánicos (polímeros orgánicos, matrices sílicas, semiconductores y NPs metálicas).

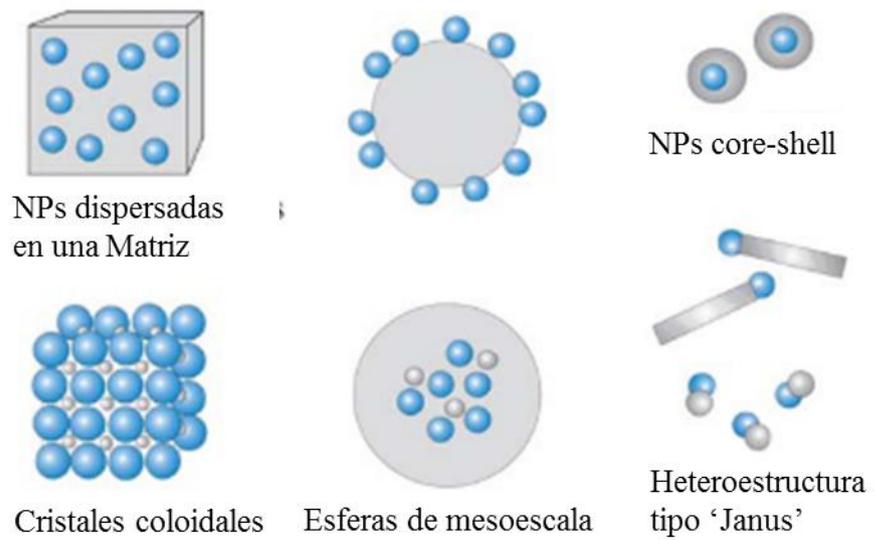


Figura 12: Morfologías típicas de materiales nanocompósito magnéticos [3]

En la actualidad, los materiales nanocompósito híbrido magnéticos óxido/Au, presentan mucho interés debido a que se combinan las propiedades individuales y/o se mejora una actividad (sinergia).[24][25]

4.1. Métodos de Síntesis [26]

Existen dos procedimientos de síntesis para los materiales nanocompósitos. La primera se da por la síntesis de uno de los materiales, que luego será usado para depositar el otro material por una reacción *insitu*. Mientras que el otro procedimiento consiste en la síntesis de cada material por separado, y se forma el compósito por una mezcla física simple mediante una adsorción o por la utilización de una especie

química que una a los dos materiales químicamente. En este trabajo optamos por usar el segundo método.

5. REDUCCIÓN CATALÍTICA DE p-NF [27]

La conversión por reducción de 4-nitrofenol (p-NF) a 4-aminofenol (p-AF) se da a temperatura ambiente en presencia de NaBH_4 , especie que da los hidrógenos para la formación del grupo amino. Sin embargo, esta formación no se desarrolla sin la presencia de un catalizador (NPs Au, Ag, Pt, Pd, Ni, entre otros). Por otro lado, las NPs Au presentan gran ventaja frente a los otros catalizadores, debido a su estabilidad, catálisis dual (química y plasmónica) y control de sus propiedades con la variación de la forma y el tamaño. Sin embargo, algunas NPs Au ‘desnudas’ presentan baja actividad catalítica, y es necesario la utilización de un soporte.

Esta reacción es ampliamente estudiada debido a que p-NF es un contaminante en aguas residuales y agrícolas [28]; p-AF es un importante intermediario en la manufactura farmacéutica (analgésicos y antidepresivos)[29]; y además es una reacción modelo para elucidar las bondades de las nanopartículas de Au [30] [31].

5.1. Mecanismo de reacción[27]

Esta reacción es fácilmente monitoreada por espectroscopía UV-Vis, en el cual se observa el descenso de la absorción a 400 nm de p-NF. Además, en un exceso del

reactivo NaBH_4 , se puede tratar como una reacción de primer orden. La difusión de los reactivos es rápida en comparación del paso limitante de la velocidad en la superficie de las NPs Au. En un rango de temperatura adecuado, este no provocará cambios en el mecanismo, con lo cual la energía de activación (E_A) puede derivarse de la ecuación de Arrhenius. Estas características hacen que esta reacción sea llamada ‘modelo’ de reacción. Por ello, debido a la estabilidad de las NPs Au durante la reacción y la determinación resultante de la E_A permite investigar la influencia del tamaño y la forma de las NPs Au, en la reacción.

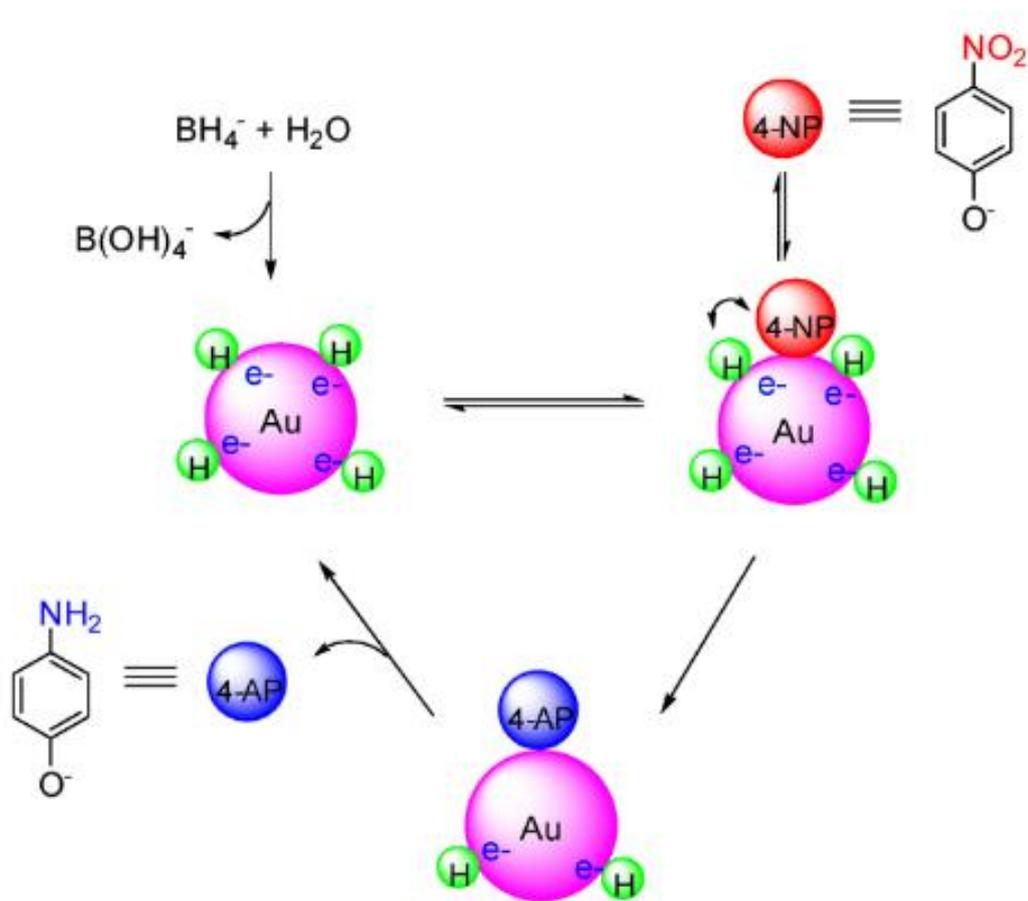


Figura 13: Modelo mecánico de Langmiur-Hinshelwood (LH) [27]

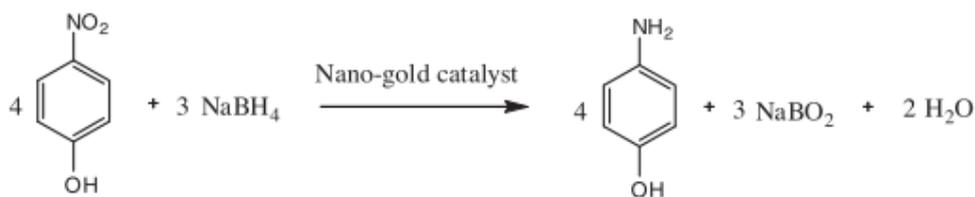
La cinética de este modelo de reacción puede ser tratada con el modelo de Langmiur-Hinshelwood (LH): antes de la reacción ambos reactivos se absorben en la superficie de la partícula, además de ser rápida mediante un proceso de equilibrio descrito por una isoterma de Langmiur. Finalizada la reacción los productos se disocian de la superficie.

En el modelo LH, la constante de velocidad k es proporcional a la superficie (S) de la NP Au:

$$dc/dt = -kc = -k_1cS, \quad c = p\text{-NF (concentración)} \quad (1)$$

donde se observa que k_1 es independiente de la superficie de la NP Au, pero refleja tanto la adsorción de los sustratos ($K_{p\text{-NF}}$ y $K_{\text{NH}_4^-}$) como la velocidad de reacción en la superficie.

Como se ilustra en la figura: la primera etapa NaBH_4 es hidrolizado, formando B(OH)_4^- e hidrogeno activo, luego el H activo se difunde y absorbe en la superficie de la NP Au; por último, este hidrogeno adsorbido reacciona con p-NF para formar p-AF. La reacción total seria la siguiente:



Esquema 1: Reacción catalítica para la reducción de p-NF [27]

CAPITULO III. Parte Experimental

1. MATERIALES

Tabla 2: Reactivos utilizados

REACTIVOS	NOMECLATURA	GRADO DE PUREZA	MARCA
Cloruro de hierro anhidro	FeCl ₂ , 98%	98%	Sigma-Aldrich
Ácido tetracloroáurico (iii)	HAuCl ₄ ·3H ₂ O	≥99%	Sigma-Aldrich
Citrato de trisodio dihidrato	98%	98%	Sigma-Aldrich
Carbonato de potasio anhidro	K ₂ CO ₃		Sigma-Aldrich
Metilamina	CH ₃ NH ₂	40% w/w	Sigma-Aldrich
Ácido tánico	MW 1701, ACS reagent	ACS reagent	Sigma-Aldrich
(3-aminopropil)triethoxisilano	APTES, 99%	99%	Sigma-Aldrich
p-nitrofenol	p-NF, 99%	99%	Sigma-Aldrich
Cloruro de cobalto hexahidratado	CoCl ₂ ·6H ₂ O, ACS reagente	ACS reagent	Merck
Borohidruro de sodio	NaBH ₄	≥98%	Merck
Dodecilsulfato sódico	SDS, grado técnico	Grado técnico	Alfa Aesar

Para todos los procesos se usó agua ultra-pura (18.2 MΩ).

2. MÉTODOS DE SÍNTESIS

2.1. Síntesis ferrita de cobalto CoFe_2O_4

El óxido CoFe_2O_4 fue obtenido siguiendo un procedimiento similar al propuesto por Feltin et al. [32] y Cannas et al. [33]. Se mezclaron dos soluciones acuosas acidificadas (HCl , 200 μl); 5 mL Fe (II) (FeCl_2 , 1mmol), y 5.0 mL Co(II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.5 mmol), en una relación molar de 2:1, con una solución de dodecilsulfato sódico (SDS, 4.5 mmol, 18 mL) por agitación magnética continua, a temperatura ambiente por 30 min. Esta nueva solución micelar se llevó hasta 80 °C, y se agregó la solución de metilamina (CH_3NH_2 , 8.3M, 1.8 mL). La solución se tornó rápidamente de color verde, y a los pocos minutos (7-10 min) cambia a marrón. La agitación continúa por 3h manteniendo la temperatura (80 °C). Finalizada la reacción, el producto obtenido se separa magnéticamente y es lavado por 10 tiempos con agua y solución 5% NH_3 . Finalmente, las nanopartículas fueron dispersas con etanol.

2.2. Funcionalización de CoFe_2O_4 con APTES

La dispersión de CoFe_2O_4 (50 mg) fue agregada en 110 mL de etanol en agitación constante. Luego, se agregó 10 mL de solución de APTES (APTES puro, 0.5 mL). Se sonicó por 10 min en atmosfera inerte y se agregó 10 mL de una solución de ácido acético (4M), para alcanzar un pH de 6.12. Enseguida, fue llevado a agitación mecánica, 75 °C y 12h de reacción. Finalizada la reacción, el producto obtenido se

separó magnéticamente y se lavó por 4 tiempos con agua y etanol. Finalmente, se dispersa en etanol, acidificado con ácido acético.

2.3. Síntesis de nanopartículas oro NPs Au

Las NPs Au fueron obtenidos siguiendo un procedimiento similar al propuesto por J. Piella et al.[34]. Se utilizó 150 mL de una solución de citrato de sodio (2.2 mM), conteniendo 100 uL de ácido tánico (2.5 mM) y 1mL de carbonato de potasio (150 mM), se calentó hasta 70 °C. A esta temperatura, es agregado 1.4 mL de ácido tetracloroáurico (HAuCl₄, 18 mM). La solución se tornó rápidamente a un color gris oscuro y pasados los 7-10 min se torna a un color rojo-anaranjado.

2.4. Síntesis del nanocompósito CoFe₂O₄/Au

Para la formación del nanocompósito CoFe₂O₄/Au, se procedió de la siguiente manera. Mediante un proceso de sonicación (1 min), una dispersión de CoFe₂O₄ (2.0 mg) fue agregado con rapidez moderada a 10 mL de NPs Au coloidal. Posteriormente, se agitó mecánicamente por 30 min y refrigeró por 6h. Finalizada la reacción, el producto obtenido se separa magnéticamente y es lavado por 4 tiempos con agua. Finalmente se dispersó en H₂O.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización morfológica de los materiales obtenidos (CoFe₂O₄, CoFe₂O₄-APTES y CoFe₂O₄/Au) fue realizado utilizando un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM), fueron obtenidos usando un equipo JEOL FEG-SEM JSM 6330F, operado a 5kV. Las muestras para análisis por SEM fueron preparados por goteo (2uL) de una solución de la dispersión de NPs en una placa (1 cm²) y secado a temperatura ambiente.

Las caracterizaciones estructurales de los materiales sólidos sintetizados (CoFe₂O₄ y CoFe₂O₄/Au) fueron obtenidos usando un equipo difractor de rayos-X Bruker D2 Phaser, equipado con una fuente de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), con una ventana de 20-90° (2 θ), usando un paso de escaneo de 0.05°.

El análisis cuantitativo de Au (CoFe₂O₄/Au) fue obtenido usando un equipo de espectrómetro de fluorescencia de rayos-X de reflexión total (TXRF) S2-PICOFOX, con estándar interno. Las muestras fueron preparados por adición de 10 uL de dispersión de NPs en 990uL de una solución conteniendo 10 uL de estándar de Ga (1000ppm) y 10uL de estándar de Ti (1000 ppm). 10uL de esta dispersión de gotea en un disco de cuarzo, y es secado a 70 °C.

Los espectros UV-Vis de las NPs Au, NPs CoFe₂O₄, CoFe₂O₄/Au, y de las reacciones catalíticas fueron obtenidos usando un equipo espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600 y una cubeta de cuarzo, mientras que para análisis cinético de reducción de p-NF se usó un equipo espectrofotómetro UV- Vis Hewlett Packard 8453^a en la región (190-1100 nm)

Los espectros IR de los materiales sólidos sintetizados fueron obtenidos usando un equipo espectrofotómetro FT-IR Bruker Alpha, modo transmisión, en el rango de 400 – 4000 cm^{-1} y paso de 4 cm^{-1} .

El histograma para determinar el tamaño hidrodinámico de NPs Au fue obtenido usando un equipo de dispersión dinámica de luz (DLS) ZetaSizer (Nano ZS), provisto de un rango de medida (0.6- 6000 nm).

4. ENSAYOS CATALÍTICOS-REDUCCIÓN CATALÍTICA DE p-NF

Las propiedades catalíticas del material nanocompuesto híbrido magnético $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ fue investigado por la reducción de 4-NF a 4-AF en la presencia de NaBH_4 , como modelo de reacción. Para ello, el proceso de reducción fue monitoreó usando un espectrofotómetro UV-Vis en el rango desde 190 nm a 1100 nm. En una cubeta de cuarzo se adiciona 10 μL de p-NF (7 mM) 1ml de NaBH_4 fresco y 1 ml de dispersión de NPs $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. Se calculó la conversión de p-NF mediante medida del cambio de absorbancia en 400 nm, cada 2 min. Para la reacción con luz solar sintética, se utilizó un equipo simulador de luz solar.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y

DISCUSIONES

1. FORMACIÓN DE LA FASE SÓLIDA CoFe_2O_4

La formación de la fase sólida CoFe_2O_4 la podemos dividir en tres etapas:

1. Formación de micelas
2. Interacción micelas-precursores en solución
3. Formación de la fase solida

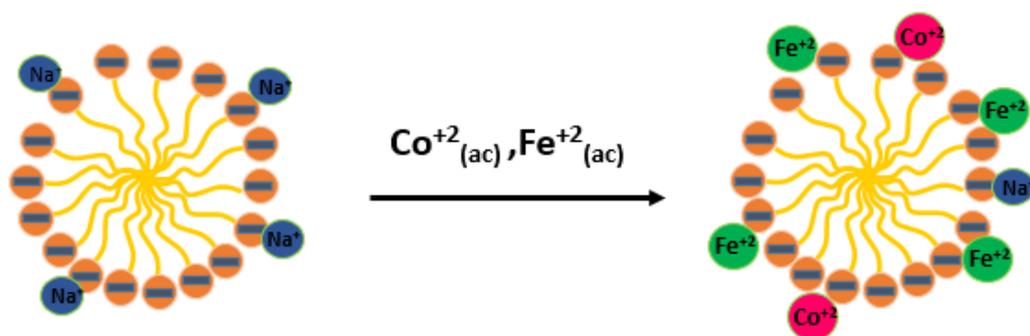
1.1. Formación de micelas

La primera etapa es la formación de micelas a partir del surfactante aniónico dodecilsulfato sódico, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, (SDS) en medio acuoso. Este proceso ocurre por el ordenamiento espacial de varios monómeros, de acuerdo con la polaridad del medio, hacia la formación de micelas esféricas. La parte polar del dodecil sulfato iónico (DS^-) se orienta hacia el exterior, interaccionando con moléculas de H_2O ; y la cadena carbonada apolar, hacia el centro de este conjunto esférico. Sin embargo, no se produce la ionización completa de los monómeros, es decir el contraión sodio Na^+ sigue interaccionando con el monómero, al igual que moléculas de agua, estabilizando a las micelas.[11] La forma y presencia de las micelas van a depender del tipo de surfactante y de su concentración micelar crítica (CMC), para el SDS la CMC es de 8.25 mM [12]. Se trabajó por encima de esta concentración para favorecer la formación de micelas.

Sin embargo la formación de micelas se ve alterada por factores externos, tales como la temperatura de reacción (80 °C) que decrece la concentración a la cual el surfactante pueda formar micelas, la presencia de iones hierro (Fe (II)) y cobalto (Co(II)) que también producen una disminución de la CMC.[10]

1.2. Interacción micelas-precursores en solución

Al mezclar las soluciones ácidas de Fe (II) y Co (II) con la solución micelar, estas interaccionan para formar un nuevo sistema micelar. En este proceso de formación del nuevo sistema, existe competencia entre los iones Fe (II) y Co (II) frente a los iones Na (I) y moléculas de H₂O presentes en la esfera de coordinación de la micela, dando paso a un proceso de complejación de los acuo-complejos metálicos con las cabezas aniónicas de la micela [35]. La acidez inicial de la solución de Fe (II) y Co (II) es importantes para la presencia de ligandos acuo (M-H₂O) capaz de sustituirse (lábil) en el proceso de complejación con el anión SD⁻ de la micela (**Esquema 2**).



Esquema 2: Esquema de proceso de complejación

1.3. Formación de la fase sólida

El proceso de formación de las NPs de CoFe_2O_4 , se inicia con el calentamiento de la mezcla micela-Fe(II)-Co(II) a $80\text{ }^\circ\text{C}$. La adición rápida de una solución básica de metilamina (CH_3NH_2) a $80\text{ }^\circ\text{C}$ provoca un aumento de pH a 11 y un cambio brusco en la coloración de la mezcla (rosado pastel) hacia un verde esmeralda. Esta coloración se debe a la formación de un hidróxido doble laminar (LDH) llamada *Green rust* [36], el cual está compuesta de láminas de hidróxido de Fe(II), Co(II) y una fracción de Fe(III), que genera carga positiva; presenta estructura brucita y la carga positiva de estas laminas se estabilizan con aniones interlaminares (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) [37]. En nuestra mezcla de reacción se encuentra el anión cloruro (Cl^-) que formaría parte del compuesto laminar. Por otro lado, la presencia del surfactante SDS formando micelas, e interaccionando con los acuo-metálicos (Fe(II) y Co(II)), nos sugeriría la formación inicial de nanocristales, sin embargo estudios realizados por Cannas et al. [38] observaron la presencia de platos hexagonales de tamaño promedio en el rango de 100-250 nm con espesor de 7-9 nm, además de la presencia de pequeños conjuntos de nanocristales (NP) en los bordes o esquinas de los platos hexagonales. Esto sugiere la separación de la interacción inicial Fe(II)-(DS⁻) y Co(II)-(DS⁻) presentes en la micela, debido a que DS⁻ es un nucleófilo (base Lewis) débil en comparación con los iones hidróxido formados [35]. Sin embargo, las micelas con carga negativa y en exceso pueden alojarse entre las láminas por intercambio con Cl^- [39], como modo de estabilización, pero las micelas al tener diámetros mayores al Cl^- provocan la inestabilidad de la estructura del Green rust.

Por otro lado, la formación de *Green rust* ocurre alrededor de pH 7, por lo que al alcanzar el pH 11 también se forma otra fase del hierro, análisis por DRX hechos por Cannas et al. [38] a 3 minutos de iniciada la reacción, observa un pico intenso a 19° que se relaciona a las fases β -Co(OH)₂ (PDF Card 74-1057) y/o Fe(OH)₂ (PDF Card 13-0089), los cuales son isoestructurales [40] [41], formando el intermediario Green rust. Además, se presentan picos menos intensos a 40° y 54° que se relacionan a δ -FeOOH (PDF Card 77-0247).

A medida que transcurre el tiempo la coloración verdosa se torna a un color marrón, evidencia de la formación de la ferrita CoFe₂O₄. En referencia a la formación de las NPs (conjunto de nanocristales), no se observaron cristales individuales o conjuntos de nanocristales aislados (NP) de los platos hexagonales, por lo que concluyeron que la formación de los primeros conjuntos de nanocristales provienen de los platos hexagonales [38]. En esta parte, la presencia de las micelas libres y ubicadas entre las láminas favorecen la formación de los nanocristales individuales y su agrupación, debido a la interacción con los iones Fe (II) y Co (II). Por ello, los análisis TEM hasta 30 min de iniciada la reacción, hechos por cannas et al. [38], se observa el desgaste de los platos hexagonales para la formación de conjuntos esféricos de nanocristales.

La reacción prosigue por 3h en las cuales los conjuntos de nanocristales formen tamaños más estrechos en promedio, obteniéndose NPs esféricas formadas por nanocristales.

2. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO CoFe_2O_4

2.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la **Figura 14** se muestra el difractograma de rayos X de CoFe_2O_4 , donde se muestran los picos cristalinos de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) de espinela inversa (PDF Card 22-1086). Los principales picos 2θ son: 30.1° (220), 35.4° (311), 43.1° (400), 53.4° (422), 56.9° (511) y 62.5° (440). De acuerdo con la ecuación Debye-Scherrer el tamaño promedio de la cristalita es de 15 nm, este valor es calculado a partir de la amplitud de la mitad del pico más intenso (311). Esto concuerda con el ensanchamiento de la amplitud de los picos cristalinos resultantes, es decir un pico de difracción fino se relaciona a tamaños más grandes de las NPs. Esto nos sugiere que la nanopartícula está formada por agrupación de cristalitas como lo sugiere el método de micelas normales en la que el surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS) juega un papel importante de acuerdo con su concentración y acción.

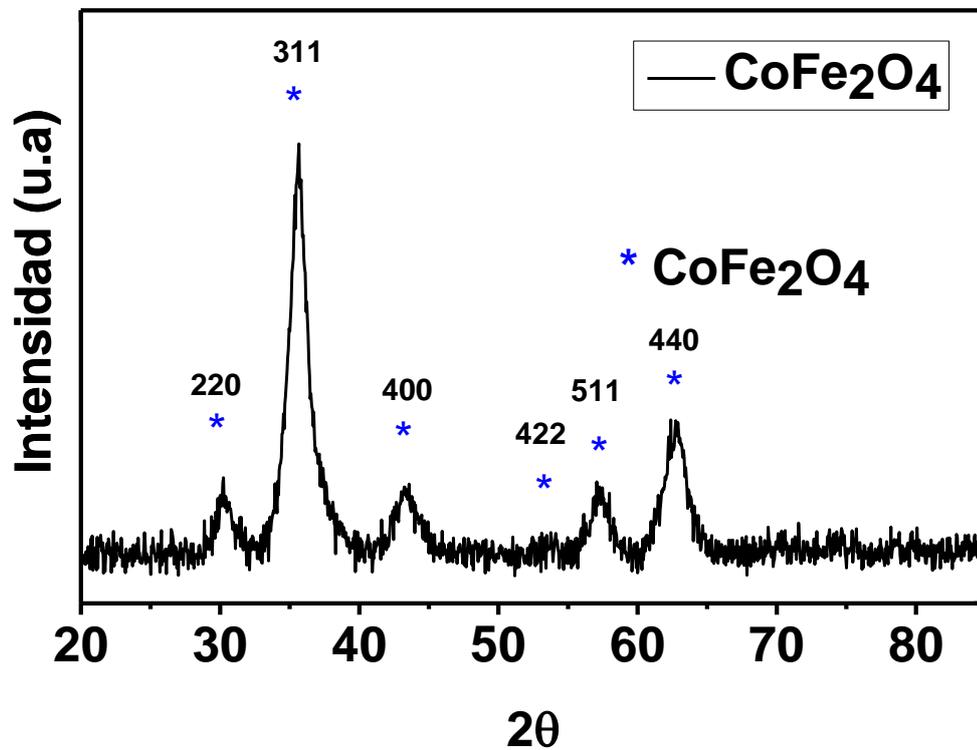


Figura 14: DRX de CoFe_2O_4

Cannas et.al [42] estudiaron la influencia de la temperatura en el tamaño de cristalita, los resultados de difracción de rayos X mostró que los picos se vuelven progresivamente más amplios en las muestras sintetizadas a temperaturas más bajas, y los picos menos intensos desaparecen a 50 °C. La ecuación de Debye-Scherrer para cada una de estas difracciones corrobora el descenso de tamaño de cristalita con el descenso de la temperatura. Nosotros elegimos la temperatura de reacción a 80 °C debido a que aún se aprovecha la formación total de la ferrita deseada con una buena estabilidad para evitar la oxidación a otras fases de los respectivos iones metálicos y una mayor cristalinidad de las muestras que influyen en las propiedades magnéticas [42].

2.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Una etapa muy importante, posterior a la síntesis de nanopartículas, es la remoción del surfactante utilizado, más aún si en las siguientes etapas se desea funcionalizar la superficie. Se requiere una superficie libre de materiales orgánicos, sales o surfactantes que dificulten la funcionalización eficiente del material nanoparticulado.

Se presentaron dos dificultades para la rápida remoción del surfactante, la primera es la concentración, ya que se utilizó 3 veces la cantidad molar de SDS con respecto a las moles de los iones Fe (II) y Co (II), y la segunda dificultad es la afinidad de los cationes de Fe (III) y Co (II), presentes en el óxido, con la parte polar del SDS ($-\text{SO}_4^-$) para llegar a interactuar. El proceso de lavado fue riguroso. Se utilizó amoníaco diluido para una mejor remoción del SDS.

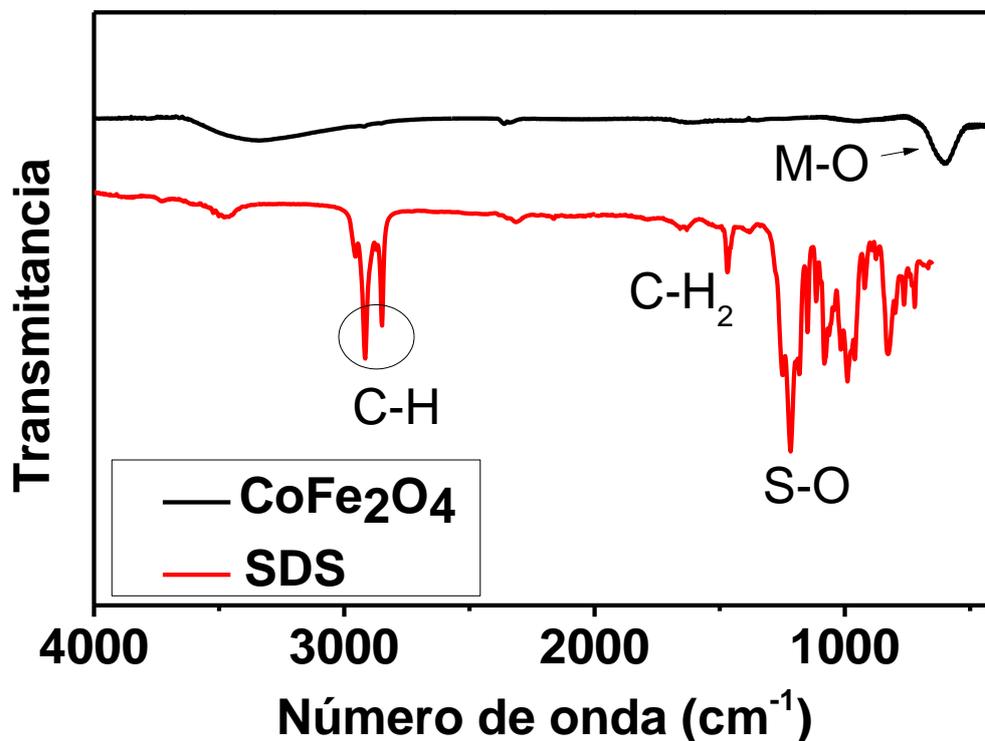


Figura 15: FTIR de CoFe₂O₄ y SDS

La **Figura 15** nos muestra la comparación de del surfactante utilizado SDS y la muestra de ferrita CoFe₂O₄; las principales bandas del SDS están alrededor de 2915 cm⁻¹, 2848 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de C-H del grupo metilo (CH₃). El pico en 1468 cm⁻¹ corresponde al modo de vibración de flexión del grupo CH₂. El pico 1217 cm⁻¹ de mayor intensidad corresponde a la vibración de estiramiento S-O de la parte polar -SO₃⁻. [43] Estos picos no se observan en el espectro de la muestra de CoFe₂O₄, el cual presenta un pico alrededor de 595 cm⁻¹ de la vibración por tensión de M-O (M= Fe o Co) presentes en los sitios tetraedros y octaedros de la fase ferrita [44] [42].

2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las **Figuras 16-17** se observa la morfología de las NPs CoFe_2O_4 . Esta NPs presentan forma esférica con un tamaños entre 90-100 nm.

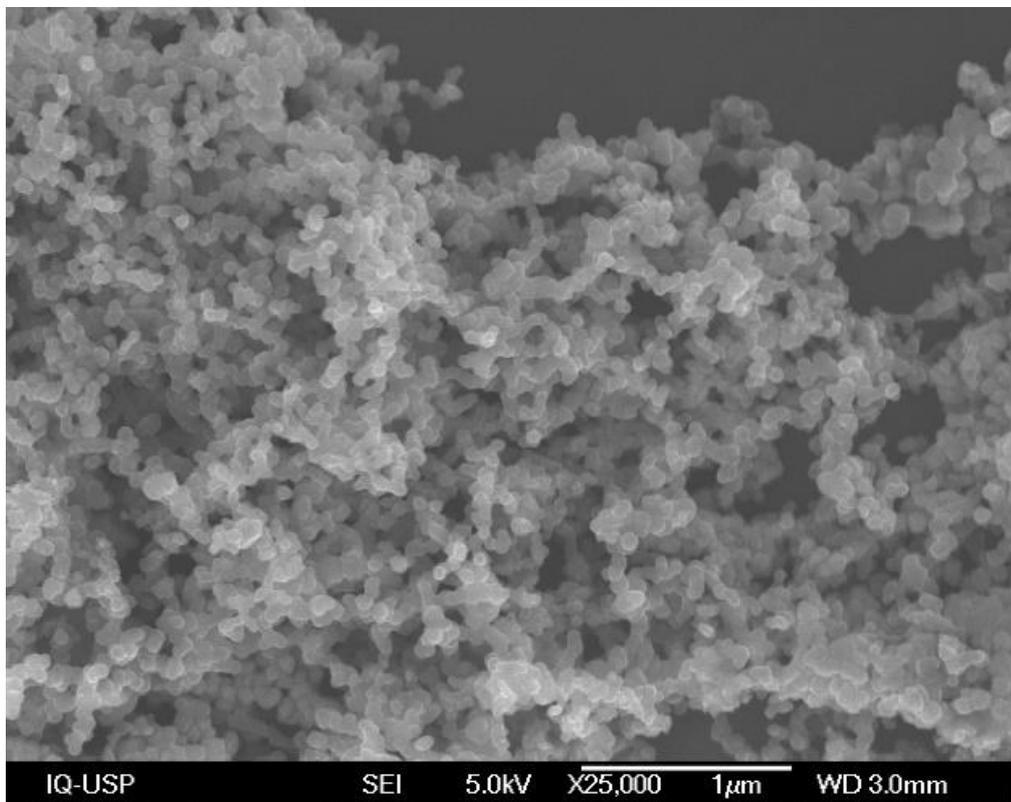


Figura 16: Imagen SEM de CoFe_2O_4 con aumento x25000

Además, el proceso de lavado para la eliminación del surfactante SDS se evidencia porque no se observa algún contraste en las imágenes obtenidas que es un efecto ocasionado por la presencia de algún otro material.

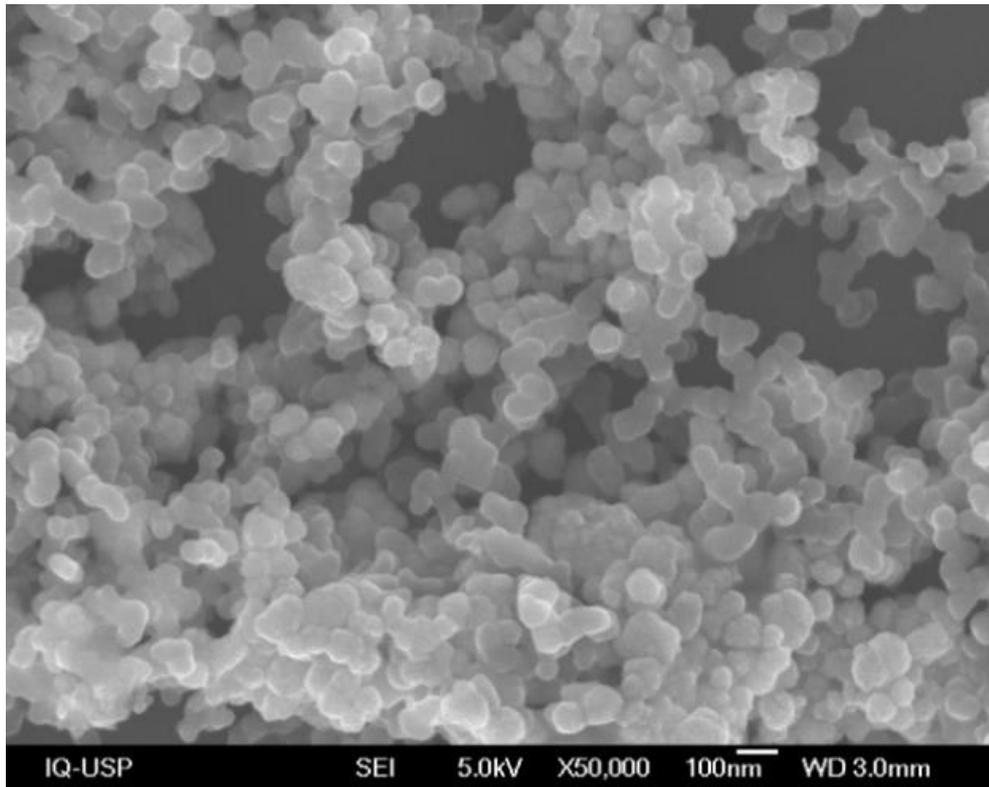


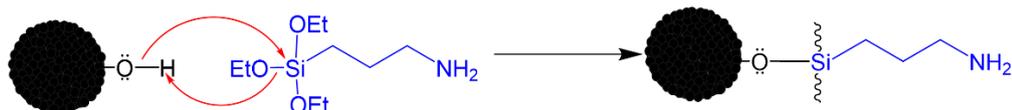
Figura 17: Imagen SEM de CoFe_2O_4 con aumento x50000

3. FUNCIONALIZACIÓN DE NP's CoFe_2O_4 CON APTES (FNH_2)

La incorporación de especies moleculares en la superficie del material nanoparticulado se da con la finalidad de adicionar grupos funcionales que permitan su uso como anclaje para incorporar, mediante interacción electrostática, otras especies, tal como las NPs Au.

Una molécula ampliamente utilizada es el (3-aminopropil)trióxido de silano (APTES), un organosilano que presenta un grupo propil con grupo funcional amino y tres grupos etóxidos. El enlace $\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)$ es de fácil hidrolización en medio acuoso con la eliminación de alcohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y formación del enlace $\text{Si}-\text{OH}$ el cual condensa a una forma mas estable para la formación de un siloxano $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, formando finalmente un oligómero ramificado.[59] Por otro lado, en presencia de un sólido con grupos OH

superficiales, se da la competencia entre la oligomerización de APTES y la formación de enlace con la superficie hidrolizada (funcionalización), formando el enlace (sólido-O-Si(OH)₂R) (**Esquema 3**). Esta reacción es llamada **silanización**. Para favorecer la funcionalización superficial antes que la oligomerización completa del APTES trabajamos con solvente etanólico y medio ácido.



Esquema 3: Mecanismo de silanización de APTES

3.1. Espectroscopía IR (FTIR)

Una comparación entre los espectros de la muestra funcionalizada (CoFe₂O₄/APTES) (negro) y APTES (rojo), se muestra en la **Figura 18** con el fin de corroborar la eficiencia de la funcionalización.

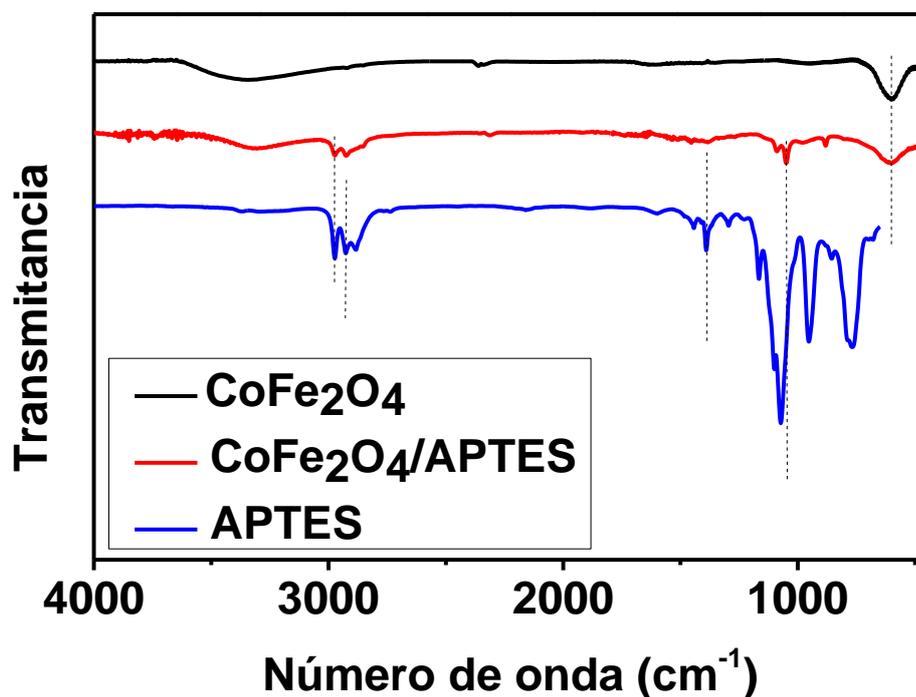


Figura 18: FT-IR de CoFe₂O₄, CoFe₂O₄/APTES y APTES

Un ancho pico en el espectro de (CoFe₂O₄/APTES) alrededor 3400 cm⁻¹ es debido a la vibración por tensión del enlace O-H. Los picos alrededor de 2900 cm⁻¹ se relacionan a las vibraciones de tensión del grupo C-H de la cadena carbonada de la molécula APTES [45], este pico también puede ser observado en la muestra funcionalizada. La presencia del enlace M-O-Si no puede ser observado en el espectro, debido a que aparece alrededor de 584 cm⁻¹, superponiéndose con la vibración M-O del óxido [46]. Sin embargo, las bandas a 1111, 1049, 1018 y 1018 cm⁻¹ pertenecientes a los grupos SiO-H y Si-O-Si, y 895 cm⁻¹ perteneciente al grupo Si-O-H, confirmarían la presencia de APTES funcionalizada. Un pico intenso en 1100 cm⁻¹ y un pico a 800 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos Si-O y Si-OCH₃ de la molécula pura APTES.[47]

3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La **Figura 19** muestra el análisis SEM del óxido luego de ser modificado con 3-Aminopropil trietoxisilano (APTES) con el fin de observar la posible agregación de las NPs. Un análisis simple de la imagen permite afirmar que no se presenta aglomeración de las NPs, por lo cual podemos disponer de toda la superficie de una nanopartícula NP para decorarla con NPs Au con mayor uniformidad.

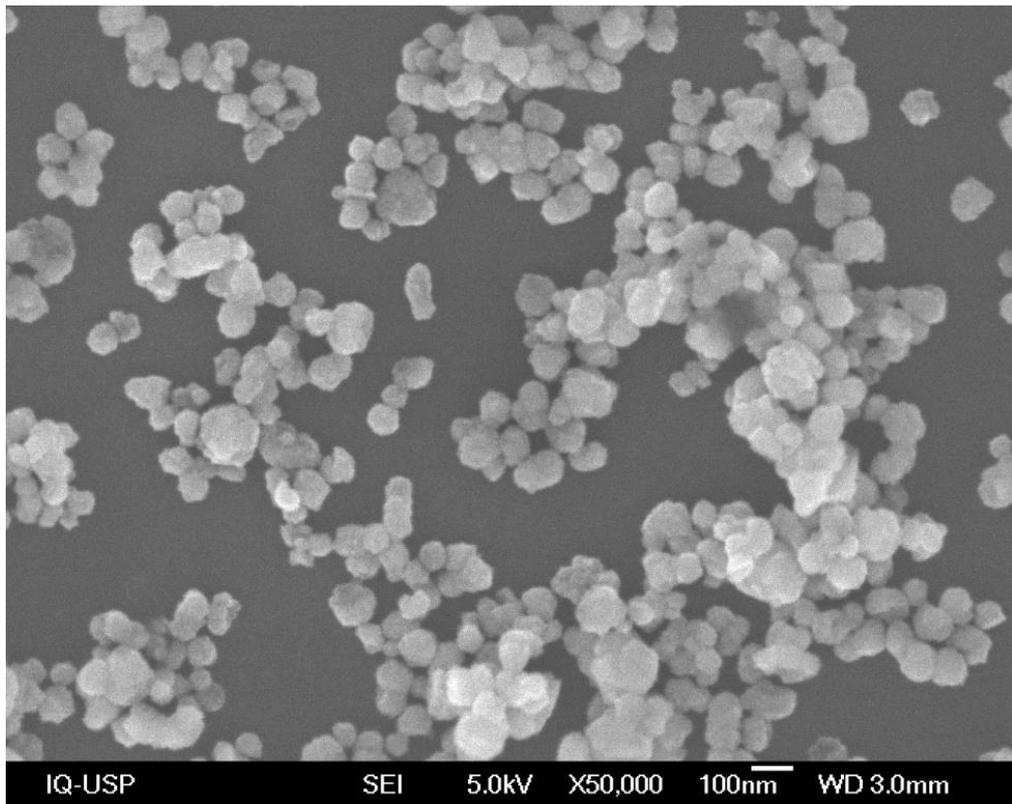


Figura 19: Microscopía SEM de CoFe₂O₄/APTES

Por otro lado, la presencia de material orgánico, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ de APTES, en la superficie de la NP provoca un contraste de la imagen, si la comparamos con la imagen microscópica de la muestra de NPs CoFe_2O_4 ‘desnudas’

4. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Au

El proceso de formación de NPs de Au en solución y por reducción con citrato es ampliamente estudiado.[34] Este abarca un proceso de reducción a una temperatura a $70\text{ }^\circ\text{C}$ para que se inicie los procesos de nucleación y crecimiento. El pH, agentes de reducción y el orden de agregado de los reactantes son parámetros importantes en la obtención de una distribución de tamaño uniforme de NPs y suspensión monodispersa. El ácido tánico como agente de reducción es el que controla el tamaño de NP, esto debido a que el ácido tánico está compuesto de un centro de molécula de glucosa rodeada por grupos polifenólicos que en su totalidad donan 20 electrones a la reacción, esto provocaría la formación de mayor cantidad de núcleos de Au. Además, la concentración del ácido tánico (0.25 mmol) está muy por debajo de la estequiometría con la del precursor de Au (18 mM), por lo que actuará solo en la etapa de formación de los núcleos, en esta etapa se observó en la reacción un cambio rápido (10 s) de coloración hacia un gris oscuro. Por su parte, el citrato es un reductor débil con una concentración (0.33 mmol) en exceso estequiométrico con el precursor de Au, actuará también en el proceso de crecimiento de las nanopartículas [34], el cual se observó por el cambio de color de gris oscuro hacia un rojo-anaranjado ($7\text{-}10\text{ min}$).

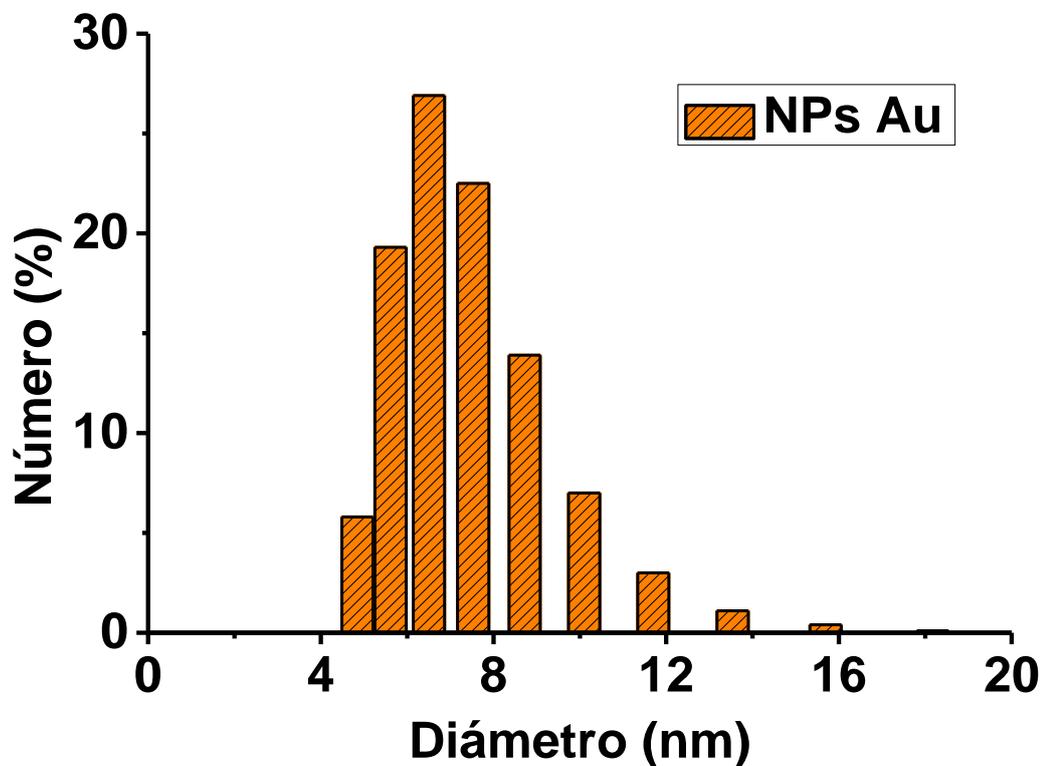


Figura 20: Tamaño promedio de NP Au por DLS

La **Figura 20** muestra el histograma del tamaño de NPs Au obtenidas mediante dispersión dinámica de luz (DLS) dando como resultado un tamaño promedio de 7 nm, con una distribución bastante estrecha. Este resultado concuerda con el análisis UV-Vis (**Figura 21**) a la dispersión obtenida que presenta un pico de absorción a una longitud de onda de 513 nm. Este corrimiento de la banda de absorción (LSPR) hacia longitudes de onda menores, con respecto a la banda clásica en 520 nm, se dá por una reducción del tamaño de NP de Au. Además, no se observa alguna banda de absorción a longitudes mayores, lo que nos indica la ausencia de agregación [48].

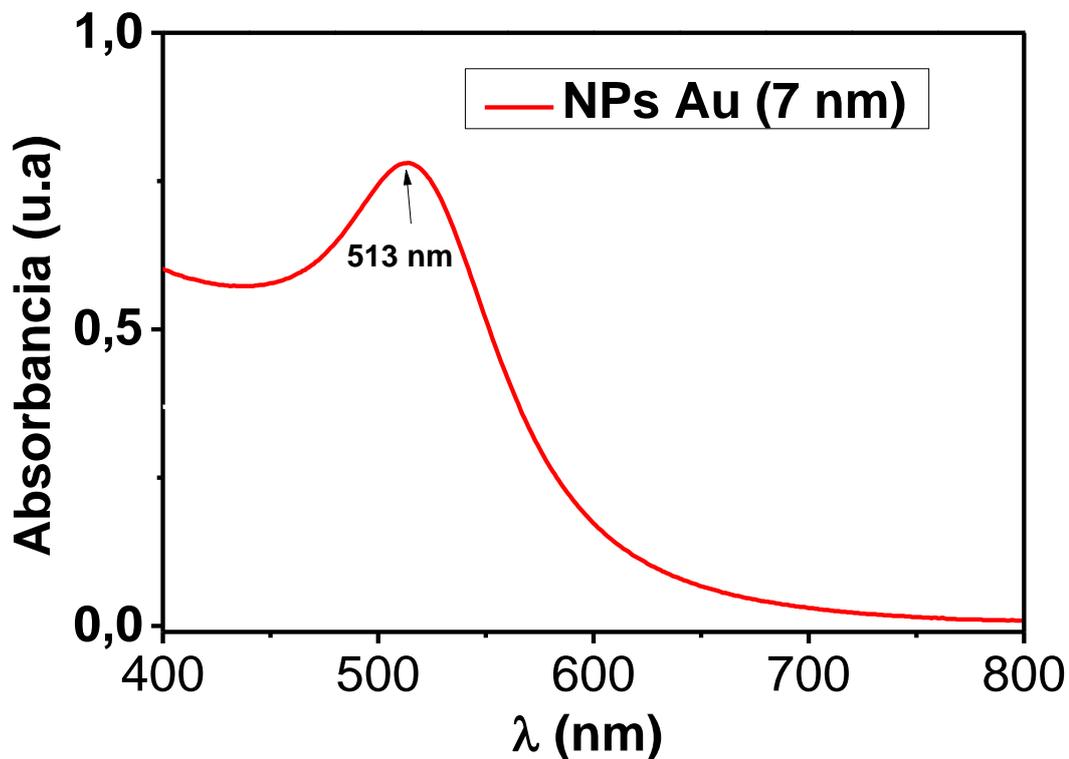


Figura 21: UV-Vis de NPs Au coloidal

5. SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITO CoFe₂O₄/Au

El proceso de decoración de las NPs de CoFe₂O₄ con NPs Au previamente sintetizadas se presenta por una mezcla simple de las dispersiones correspondientes. Por un lado, la presencia de APTES con presencia de grupos amino -NH₂ tiende a protonarse en presencia de medio ácido, formándose la especie positiva -NH₃⁺. Por otro lado, la dispersión de NPs sintetizadas presentan un pH alrededor de 8, con lo cual las NPs Au presentan carga negativa debido a la presencia de electrones libres en su superficie. Esta interacción y un proceso de estabilización por almacenamiento de la mezcla de reacción por 12h, lleva a la decoración del óxido para la formación del

nanocopósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. Por último, se procede a una separación con un imán de neodimio del material magnético, el cual debe de contener el óxido unido a NPs Au ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$) y algún porcentaje del óxido $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-APTRES}$.

Un análisis simple para demostrar la presencia de NPs Au en el material separado ($\text{FNH}_2\text{-Au}$) es mediante UV-Vis.

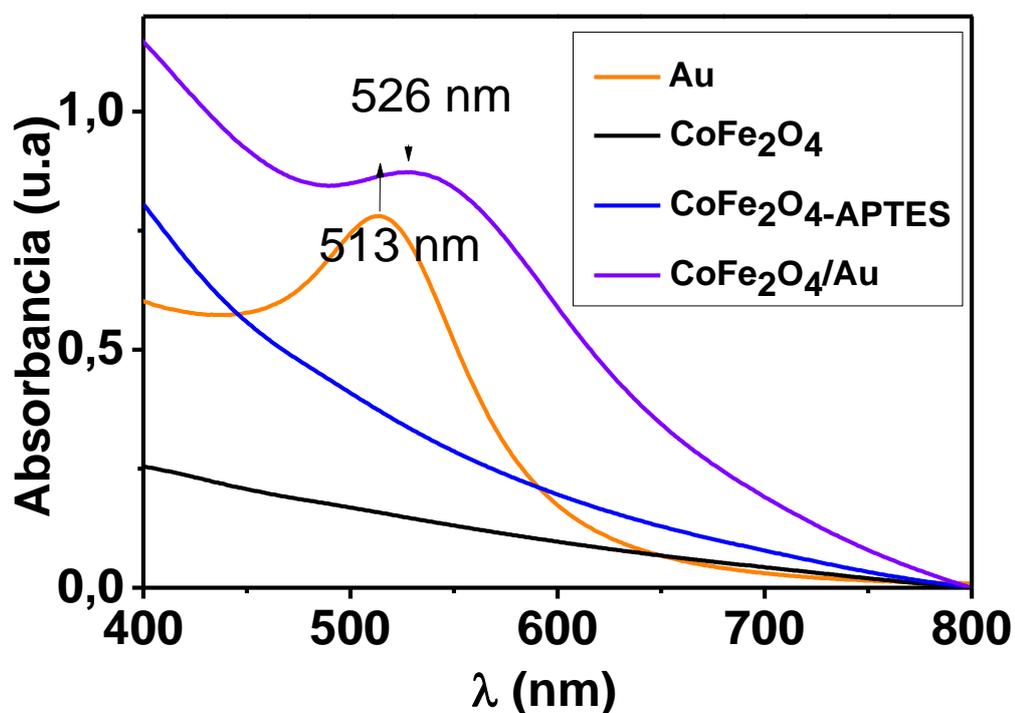


Figura 22: UV-Vis de dispersiones: NPs Au, CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-APTRES}$ y $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$

La **Figura 22** muestra una comparación de los espectros de las muestras dispersas de NPs de CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{APTRES}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ y Au confirmando la presencia de la banda del plasmón de Au en la muestra $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ en 526 nm corrida hacia

longitudes de onda mayores a la de la muestra dispersa de NPs Au. Las respuesta óptica de las NPs Au, tales como desplazamiento y ensanchamiento de la banda , se debe a las propiedades geométricas y dieléctricas del sistema CoFe₂O₄/Au;[48] La interacción de ondas electromagnéticas con las NPs Au inducen a la polarización de la carga, ocasionando una distribución de carga en el sustrato, que a su vez genera un campo inducido (**Figura 23**).

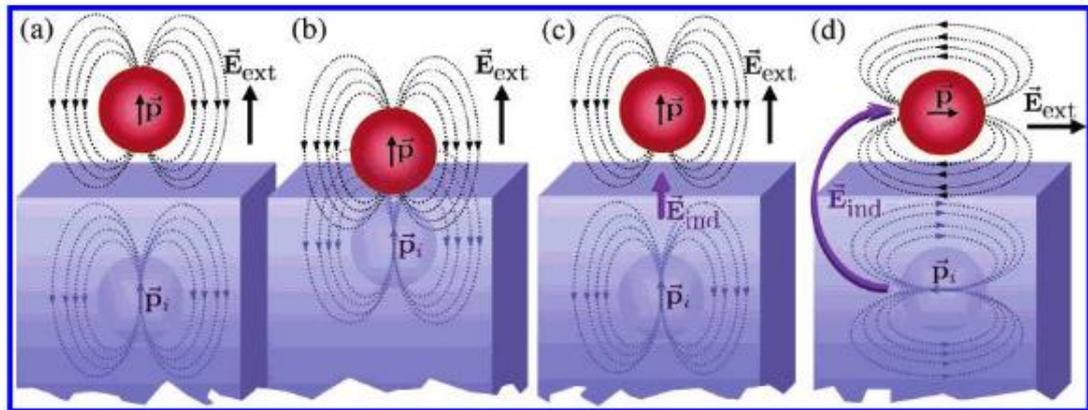


Figura 23: Interacción electromagnética entre la NP y el sustrato como una función de la separación, modelado usando el método de la imagen. Campo local inducido para un campo aplicado (c) normal y (d) paralelo a la interfaz [48]

Además, el campo inducido del sustrato puede actuar sobre la NP Au (**Figura 23 c, d**) ocasionando modos multipolares que excitan a la NP Au. Esta respuesta dependerá de la distancia entre el sustrato y la NP Au; y la interacción de las NPs Au vecinas.

5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La **Figura 24** nos muestra como está distribuido las NPs de Au en el material. En la imagen se observa un contraste bastante definido de la presencia de dos materiales, con lo cual podemos afirmar la presencia de NPs Au de tamaño sugerido por análisis DLS (7 nm), presentando buena distribución y sin aglomeración sobre la superficie de las NPs de ferrita (CoFe_2O_4). Por otro lado, no se observa NPs CoFe_2O_4 ‘desnudas’, con lo cual podemos afirmar el alto grado de eficiencia en el proceso de formación de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. Debido a la morfología definida de este material nanocompósito obtenido, podemos afirmar incluirlo dentro de los materiales nanocompósito híbrido-magnético.

Además, no se observa aglomeración de las NPs $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$. En particular, existe una colaboración en la estabilidad de la dispersión acuosa que se ve favorecida en estos materiales. Por un lado las NPs magnéticas alojan, en su superficie, a las NPs Au, disminuyendo su alta energía superficial, evitando su agregación y posible decaimiento, incluso desactivación, de su actividad catalítica inicial [49], y por otro lado las nanopartículas metálicas favorecen la dispersión de nanopartículas magnéticas, previniendo, por ejemplo, la formación de especies ferromagnéticas por aglomeración de las nanopartículas superparamagnéticas. [3] En efecto, en un proceso catalítico las NPs Au ‘desnudas’, tienden a aglomerarse o desprenderse átomos o *clusters* de Au provenientes de una NP Au ‘madre’ por un proceso de lixiviación, alterando su actividad catalítica [50]

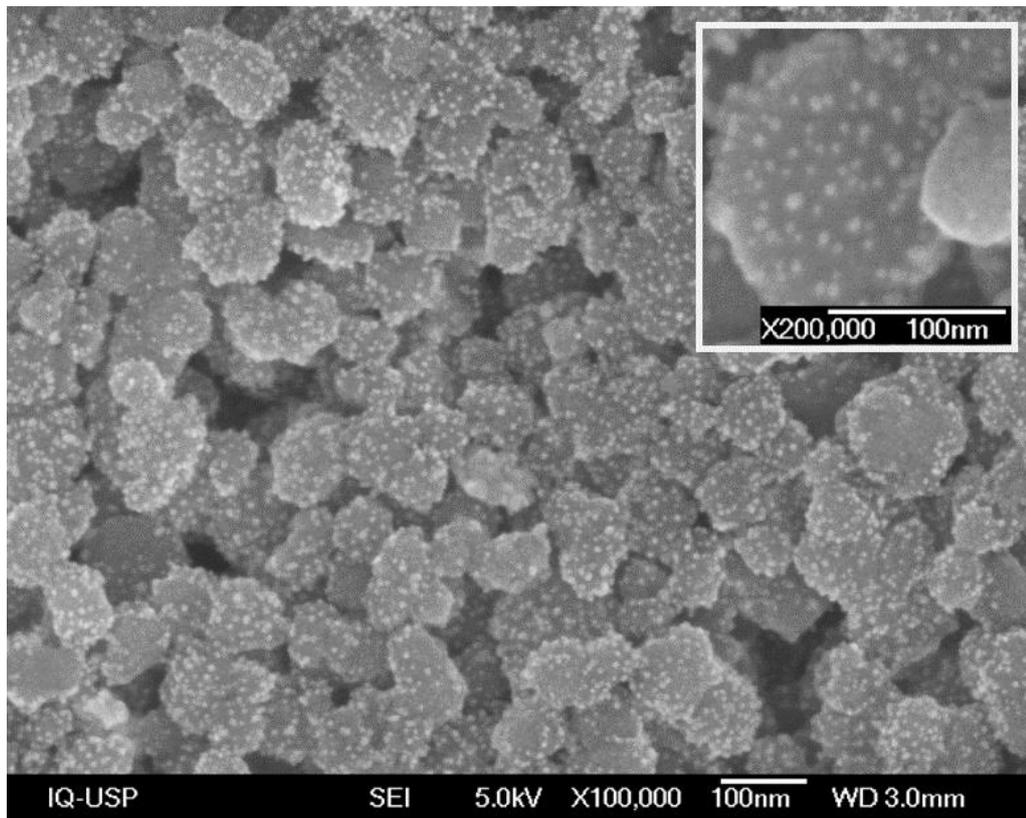


Figura 24: Imagen SEM $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ ($\text{FNH}_2\text{-Au}$) (aumento de $\times 100000$ y $\times 200000$)

5.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para corroborar estructuralmente la presencia de NPs Au en la muestra $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ se procedió a un análisis de difracción (**Figura 25**). Se observa un pico intenso en 38.2° perteneciente al plano (111) que atribuimos a la estructura de la NPs Au, otros picos en 44.3° , 64.5° y 77.7° pertenecientes a los planos cristalinos (200), (220) y (311), respectivamente, también son parte del patrón de difracción pertenecientes a estructura del oro (cubica centrada en las caras), sin embargo el tamaño de las NPs Au,

provoca que el análisis presente ruido que se superponga con los picos de difracción de baja intensidad.

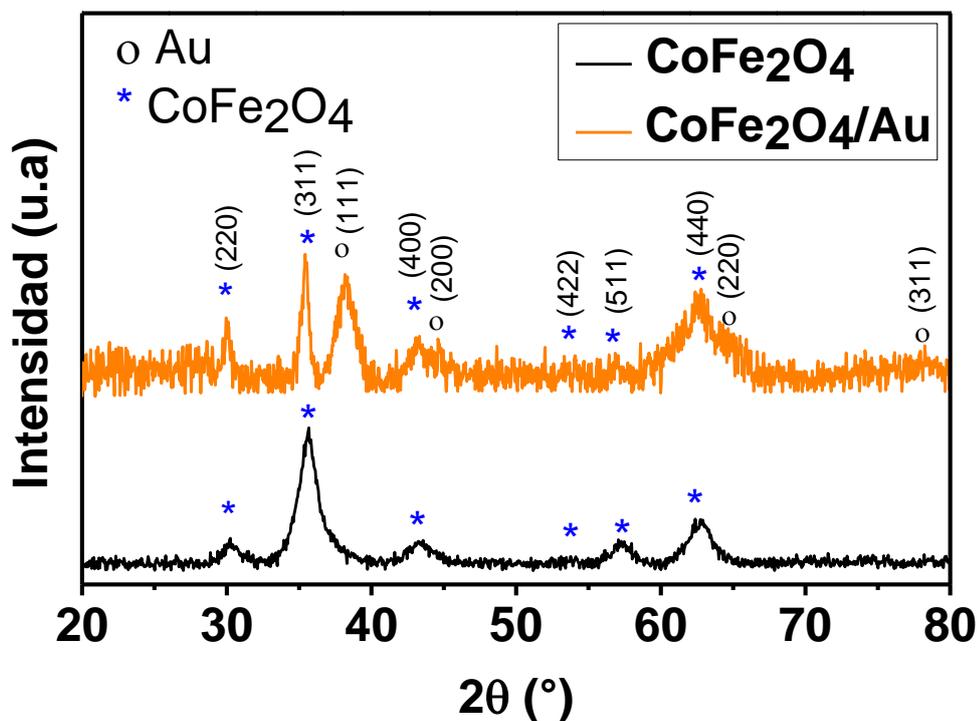


Figura 25: DRX CoFe₂O₄ (negro) y CoFe₂O₄/Au (anaranjado)

6. ENSAYOS CATALÍTICOS-REDUCCIÓN CATALÍTICA DE p-NF

La reducción de p-nitrofenol (p-NF) se estudió con la finalidad de determinar la actividad catalítica de las NPs Au depositadas en la ferrita, CoFe₂O₄/Au. Además, se estudió el efecto de la luz, en la reacción de reducción de p-NF, tanto en NPs CoFe₂O₄ ‘desnudo’, así como también en la muestra CoFe₂O₄/Au. Para ello, se determinó la concentración óptima de NaBH₄ que adecúe la cinética de reacción de primer orden.

La determinación de Au en la suspensión coloidal de la muestra $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ se realizó por espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF), esta cuantificación (**Tabla 3**) tiene como objetivo determinar la influencia de la cantidad de NPs Au en la reducción de p-NF.

Tabla 3: Concentración elemental de las muestras $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$

$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$	
(7nm)	
Au (ppm)	303.9
Co (ppm)	560.2
Fe (ppm)	1269.2
Relación Fe/Co	2.38

Además, cuantificamos la concentración de Fe y Co que presenta una relación molar de 2.38, lo cual nos sugiere que el óxido no está estequiométricamente en relación de 2:1 para Fe:Co. Esta relación no estequiométrica obtenida es debido a la presencia de defectos superficiales en el óxido, el cual es favorable para su actividad catalítica.[51]

Por otro lado, mostramos el espectro UV-Vis (**Figura 26**) de la solución de p-NF en ausencia y presencia de NaBH_4 , el cual le confiere al medio un carácter básico. Claramente podemos observar una banda de absorción máxima a 317 nm para p-NF sin NaBH_4 y una en 400 nm para la solución de p-NF basificado. Este desplazamiento de la banda de absorción al agregar NaBH_4 se debe a la formación del ión nitrofenolato [52], la coloración cambia de un amarillo tenue, hacia un amarillo intenso.

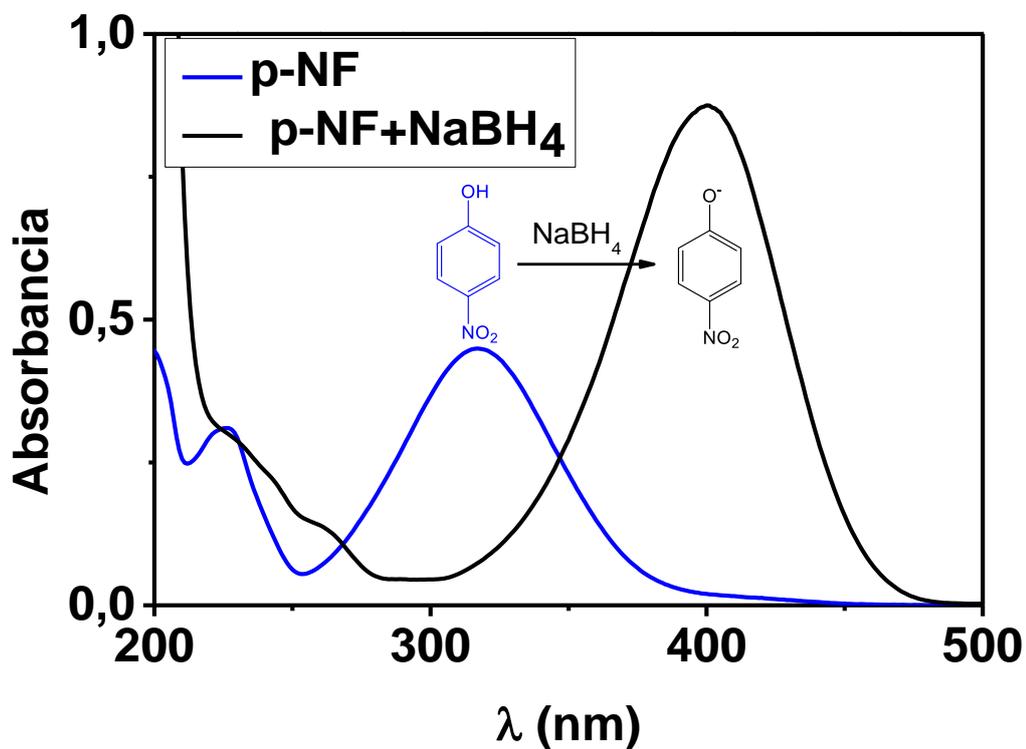


Figura 26: Espectro UV-Vis de la solución de p-NF

La formación de p-aminofenol (p-AF) por el consumo de p-NF se puede monitorear por la disminución de la banda en 400 nm (**Figura 27**), es decir, existe una relación directa entre la absorbancia, en un tiempo dado, con la concentración del p-NF. Por ejemplo, para la absorbancia máxima (t=0) está presente el 100% de p-NF. Un ensayo realizado sin la presencia del catalizador no se presenta disminución alguna de la absorción, lo que confirma que, tan solo con la presencia de NaBH₄ no puede ocurrir la formación de p-AF. En presencia de un catalizador se observa el descenso en el tiempo de la banda en 400 nm, evidencia de la conversión de p-NF, y un nuevo pico aparece en 295 nm que es asociado al producto p-AF [52].

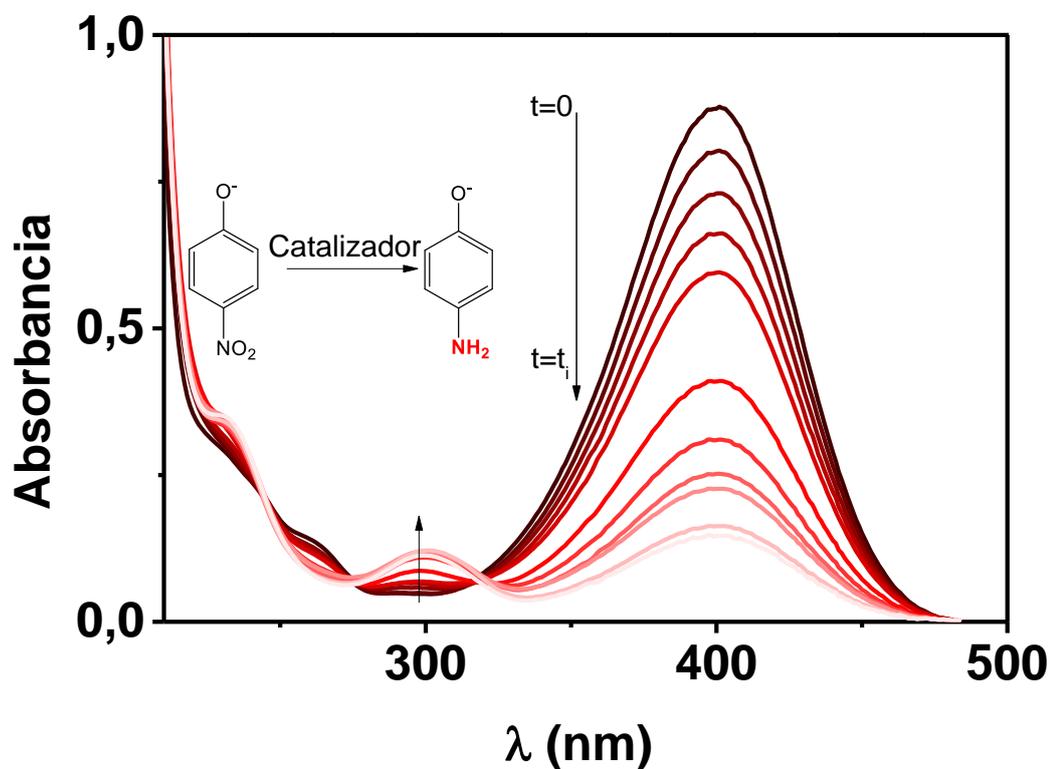
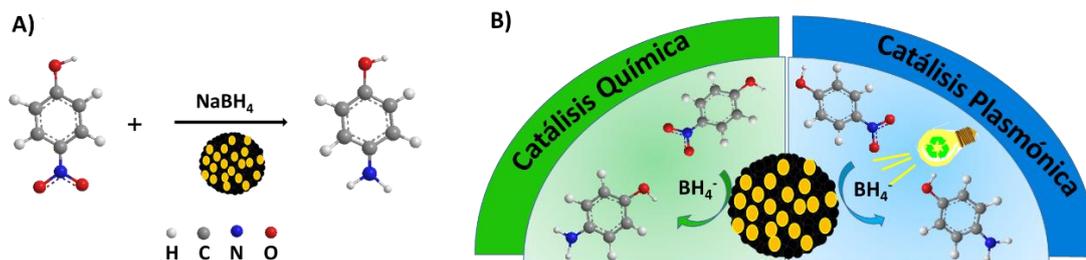


Figura 27: Espectro UV-Vis de la reducción catalítica de p-NF

6.1. Catálisis de p-NF con CoFe₂O₄/Au

El estudio cinético para la reducción de p-NF (**Esquema 4-A**) utilizando como catalizador al material nanocompuesto híbrido magnético CoFe₂O₄/Au se realizó tomando en cuenta los parámetros de influencia de la concentración de NaBH₄, y cantidad de catalizador (referente al % mol Au). Además, se estudió la contribución de la luz en la catálisis mediante efecto plasmónica (**Esquema 4-B**).



Esquema 4: A) Reacción catalítica de p-NF. B) Procesos catalíticos involucrados

6.1.1. Influencia de la concentración de NaBH₄

Realizamos un estudio para determinar la concentración (mg), en exceso, adecuado de NaBH₄ para tratar a la reacción con una cinética de primer orden. Se estudian cantidades de 0.625, 1.25, 2.5 y 5 mg de NaBH₄ como se ve en la **Figura 28**, ninguna de las curvas cinéticas presenta un tiempo de inducción (t_{ind}) [27], que retrase la reducción de p-NF. Es decir, el NaBH₄ reacciona con la superficie de la NP Au rápidamente, dando un enlace Au-H reversible. Entonces, la velocidad con la cual los hidrógenos Au-H reaccionen con p-NF adsorbidos será la etapa limitante de la reacción, ya que los procesos de difusión y adsorción de los reactantes son rápidas comparas con la reacción en la superficie [30].

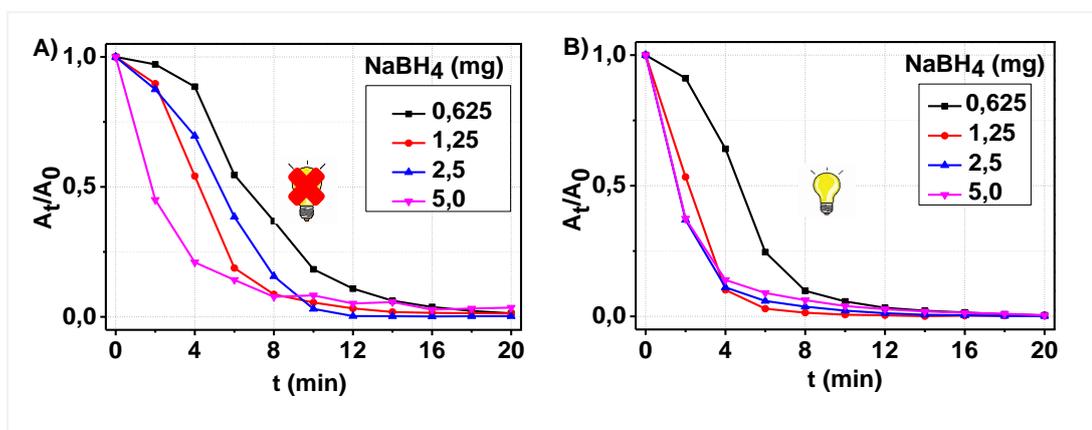


Figura 28: Efecto de NaBH_4 en la cinética: (A) sin luz y (B) con luz

Tabla 4: Constantes de velocidad de pseudo-primer orden (k) dependientes de la concentración de NaBH_4

NaBH ₄ (mg)	k (10 ² min ⁻¹)	
	SIN LUZ	CON LUZ
0.625	16,9	30,1
1.25	21,0	35,1
2.5	26,5	33,2
5.0	14,8	28,7

Además, observamos un consumo rápido de la concentración de p-NF hasta un 90% en los primeros 10 min para la reacción sin la presencia de luz y 8 min para la reacción en presencia de luz. Por otro lado, las curvas con 2.5 y 5 mg de NaBH_4 presentan reacción mas rápida de p-NF, sin embargo, al llegar a concentraciones por debajo de 90% de consumo de p-NF, el catalizador con 5 mg de NaBH_4 no reduce al 100% al p-NF (reacción sin luz) y el catalizador con 2.5 mg de NaBH_4 consume la totalidad del p-NF. Esto se podría deber a que se presente un exceso de sub productos de NaBH_4 que no reaccionan en la catálisis [53] y que exista una competencia por los sitios de adsorción que impiden el acceso rápido de moléculas de p-NF a la superficie del

catalizador para su final reducción. Además, las burbujas de $H_{2(g)}$ formadas dificultan, en ocasiones, el análisis correcto de los UV-Vis, ya que una burbuja posicionada en el camino del haz, de la fuente de luz, alteraría la absorbancia de la medida, dándonos valores errados. Por ello, se elige un valor de 2.5 mg como concentración en exceso de $NaBH_4$. Además, los valores de la constante de velocidad de pseudo-primer orden (k) (**Tabla 4**) presentan valores óptimos para $NaBH_4$ (2.5 mg) de 26.5 min^{-1} y 33.2 min^{-1} , en presencia y ausencia de luz, respectivamente

6.1.2. Influencia de la concentración del catalizador

Estudiamos dos concentraciones, 2.72% molAu y 1.36% molAu, con la finalidad de determinar una cinética rápida de la reacción (**Figura 29**). En la gráfica, tanto para la reacción en ausencia y presencia de luz, se muestra una considerable disminución del consumo de p-NF referido a una disminución en el porcentaje del catalizador (%mol Au) en la mezcla de reacción.

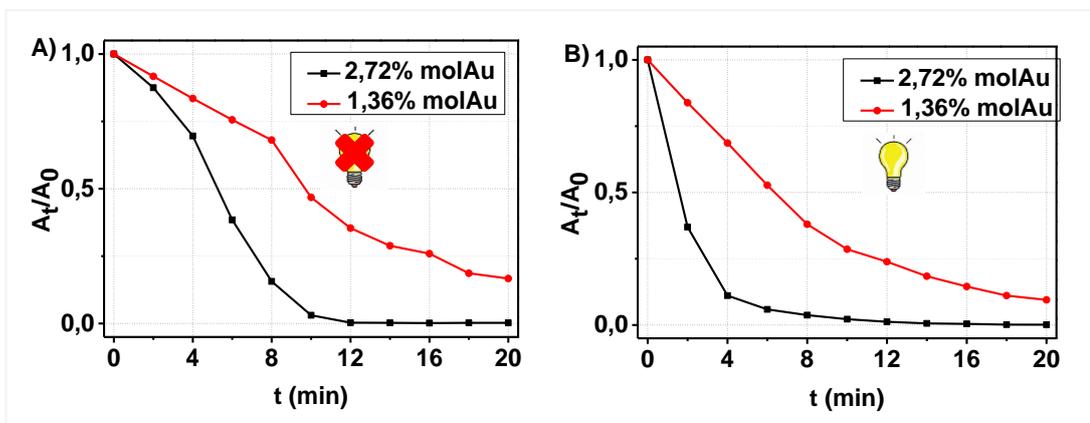


Figura 29: Influencia de la concentración de NPs Au (%mol): A) sin luz,
 B) con luz (2.5mg NaBH_4)

Las constantes calculadas (**Tabla 5**) corroboran los perfiles cinéticos observados:

Tabla 5: Constantes de velocidad de pseudo-primer orden (k) dependiente de la concentración (%mol) de oro (Au)

%mol Au	k (10^2 min^{-1})	
	SIN LUZ	CON LUZ
1.36	11,4	12,5
2.72	26,5	33,2

Este decrecimiento de la velocidad cinética respecto a la concentración (% mol) de Au está relacionado con una mayor competición de los sitios de adsorción en la superficie de la partícula. Wunder et al. [30] demostró esto tomando en cuenta las constantes termodinámicas de adsorción (K_{p-NF} y $K_{NH_4^-}$) y la constante de velocidad de reacción en la superficie de la Np Au. Además, estudios realizados por el grupo de Ghosh [52], sugieren que la constante de velocidad incrementa con el decrecimiento del tamaño de la NP Au, que es equivalente con el área superficial que presenta, y por otro lado la

presencia de grupos funcionales influencia en la actividad catalítica [54]. Para nuestro caso, la nanopartícula presenta un tamaño de NP Au bastante uniforme (7nm), en consecuencia, una alta área superficial y no presenta grupos funcionales que disminuyan los sitios de adsorción disponibles.

6.2. Catálisis de p-NF con CoFe_2O_4

En la **Figura 30** se muestra el estudio cinético para la reducción de p-NF, demostrándose la actividad de la ferrita (CoFe_2O_4) ‘desnuda’. El perfil cinético de la reacción realizada sin radiación de luz solar no se observa consumo de p-NF en los primeros 8 min para la formación de p-AF, pasado este tiempo se inicia el consumo progresivo de p-NF. Esto es debido a que la reacción procede luego de un tiempo de inducción (t_{ind}) en la cual se da una reestructuración de la superficie de la NP al interaccionar con los reactantes adsorbidos en su superficie. Por otro lado, la actividad de este óxido (CoFe_2O_4) lo podemos atribuir a dos factores: el primero es debido a la ferrita no estequiométrica obtenida, como se mencionó en el análisis TXRF se obtuvo una relación para Fe:Co de 2.38, la relación no-estequiométrica del óxido favorece a la reactividad de su superficie. En segundo lugar podemos atribuir a la presencia del Co(II), debido a que se estudió la catálisis de la magnética (Fe_3O_4), el cual presenta Fe(II) en reemplazo de Co(II), en la reducción de p-NF, dando respuestas casi nula en la catálisis de p-NF [55] [56].

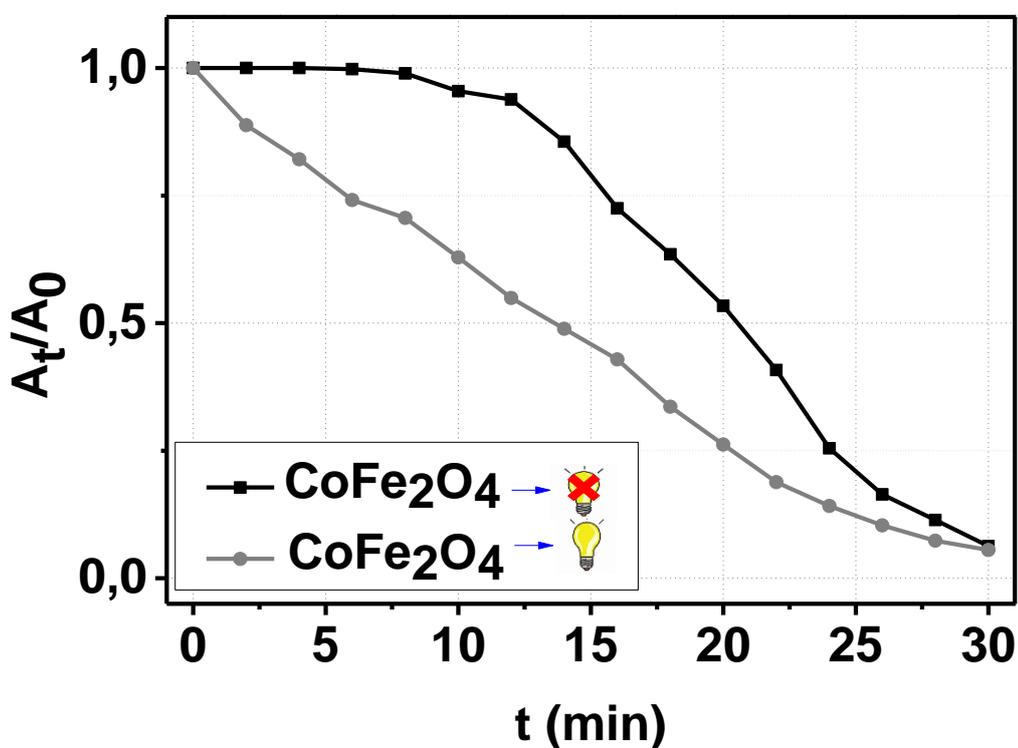


Figura 30: Catálisis de p-NF con CoFe₂O₄ sin Luz (SL) y con Luz (CL)

Tabla 6: Constantes de velocidad de pseudo-primer orden (*k*) para CoFe₂O₄ dependientes de la luz

MUESTRA	<i>k</i> (10 ² min ⁻¹)	
	Sin luz	Con luz
CoFe ₂ O ₄	0.061	0.095

6.3. Comparación de parámetros óptimos

De acuerdo a los resultados previos podemos elegir los parámetros óptimos: 2.5 mg de NaBH₄ y 2.72% mol Au. Una comparación de la actividad del catalizador CoFe₂O₄/Au, frente a la ausencia y presencia de luz, mostrado en la **Figura 31-A**, confirma la actividad de la luz en la mejora de la reacción para la reducción de p-NF.

Con lo cual concluimos que la catálisis se ve mejorada debido a la excitación electrónica por resonancia plasmónica superficial localizada (SPRL) de las NPs Au (**Figura 31-B**). Las nanopartículas absorben la energía fotónica, esta provoca una excitación colectiva de los electrones ‘libres’ dando lugar a modos de resonancia de plasmón superficial que provoca una dispersión de estos electrones en la totalidad de la superficie de la nanopartícula [48], favoreciendo la presencia de mayores sitios de adsorción para los reactantes.

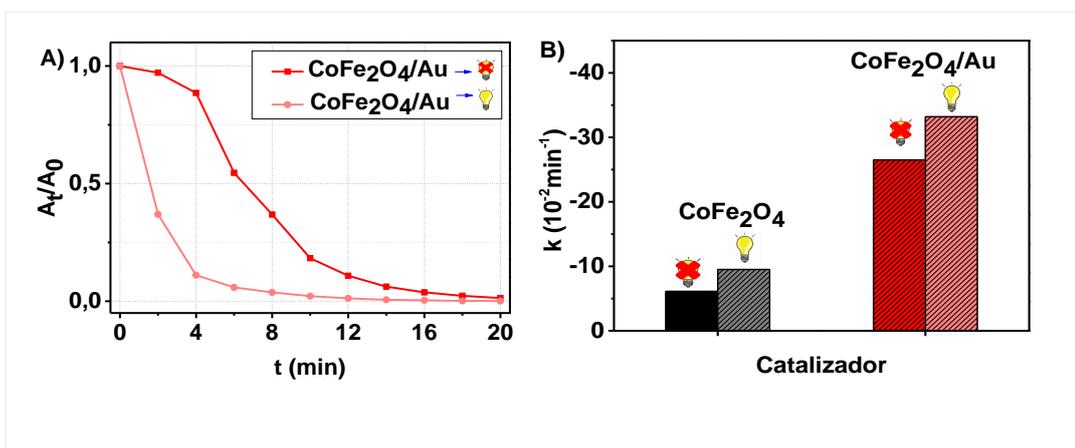


Figura 31: A) Perfil cinético de la reducción de p-NF con CoFe₂O₄/Au B) Constantes de velocidad (k) de pseudo -primer orden

En adición a esto, la ferrita de cobalto también presenta actividad catalítica para la reducción de p-NF con lo que contribuye sinérgicamente en la actividad del catalizador CoFe₂O₄/Au. El consumo del 100% de p-NF se da a los 10 min de iniciada la reacción.

CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó, mediante técnicas SEM, DRX, FT-IR, TXRF, UV-Vis y DLS, un material nanocompuesto híbrido magnético CoFe₂O₄/Au, siguiendo cuatro etapas:

- i. Síntesis de CoFe₂O₄/Au,
- ii. Funcionalización con APTES,
- iii. Síntesis de NPs de Au,
- iv. Mezcla de los dos materiales obtenidos para formar el nanocompuesto.

Se estudió de su actividad catalítica frente a una reacción de reducción de p-nitrofenol:

- i. La reducción de p-nitrofenol (p-NF) se tomó como una reacción modelo para estudiar la actividad catalítica de CoFe₂O₄/Au, exhibiendo buena respuesta.
- ii. La ferrita de cobalto CoFe₂O₄ ‘desnuda’ también presenta actividad catalítica, el cual puede contribuir sinérgicamente en el nanocompuesto CoFe₂O₄/Au.
- iii. Adicionalmente, una mayor actividad se presenta con la presencia de luz solar por una contribución del efecto plasmónico de las NPs Au.

SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Caracterizaciones magnéticas del óxido y compuesto para un mayor entendimiento de estas propiedades. Con ello podemos realizar un estudio del reuso del catalizados con una rápida recuperación después de una reacción.

Realizar caracterización de espectroscopía XPS para una mayor comprensión de como la interacción de estos dos materiales $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ genera una sinergia y mejora de las propiedades catalíticas en comparación a los materiales individuales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Goesmann and C. Feldmann, “Nanoparticulate Functional Materials Angewandte,” pp. 1362–1395, 2010.
- [2] S.-N. Sun, C. Wei, Z.-Z. Zhu, Y.-L. Hou, S. S. Venkatraman, and Z.-C. Xu, “Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications,” *Chinese Phys. B*, vol. 23, no. 3, p. 037503, 2014.
- [3] S. Behrens, “Preparation of functional magnetic nanocomposites and hybrid materials: recent progress and future directions,” *Nanoscale*, vol. 3, pp. 877–892, 2011.
- [4] A. Goldman, *Miscellaneous Ferrite Application*. 2006.
- [5] A. S. Teja and P. Y. Koh, “Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 55, no. 1–2, pp. 22–45, 2009.
- [6] D. S. Mathew and R. S. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 51–65, 2007.
- [7] J. William D. Callister and D. G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: an Integrated Approach*, Third Edit. WILEY, 2007.
- [8] C. R. Warren, “Synthesis, Characterization, and Functionalization of Magnetic Iron Nanoparticles for Enhances Biological Applications,” p. 189, 1990.

- [9] D. T. Margulies *et al.*, “Origin of the anomalous magnetic behaviour in single crystal Fe₃O₄ films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 25, pp. 5162–5165, 1997.
- [10] D. Ganguli and M. Ganguli, *Inorganic Particle Synthesis via Macro and Microemulsions: A Micrometer to Nanometer Landscape*. 2003.
- [11] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, and D. G. Marangoni, “Surfactants and their applications,” *Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. C*, vol. 99, pp. 3–48, 2003.
- [12] Y. Moroi, K. Motomura, and R. Matuura, “The Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Sulfate-Bivalent Metal Dodecyl Sulfate Mixtures in Aqueous Solutions,” vol. 46, no. 1, 1974.
- [13] J.-L. Salager, “Surfactantes: tipos y usos,” *Cuad. FIRP S300-A. Módulo enseñanza en ...*, vol. 2, p. 54, 2002.
- [14] R. Nisticò, P. Avetta, P. Calza, D. Fabbri, G. Magnacca, and D. Scalarone, “Selective porous gates made from colloidal silica nanoparticles,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 2105–2112, 2015.
- [15] Z. Wu, S. Yang, and W. Wu, “Shape control of inorganic nanoparticles from solution,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 3, pp. 1237–1259, 2016.
- [16] Y. Wan and D. Zhao, “On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2821–2860, 2007.
- [17] W. Preston, “Some Correlating Principles of Detergent Action,” *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 52, no. 1, pp. 84–97, 1948.
- [18] B. Lindman and H. Wennerström, “Micelles: Amphiphile Aggregation in

- Aqueous Solution,” *Top. Curr. Chem.*, pp. 1–83, 1980.
- [19] T. Cosgrove, *Colloid Science Principles , methods and applications*. Bristol, UK: WILEY, 2010.
- [20] S. Eustis and M. A. El-Sayed, “Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 3, pp. 209–217, 2006.
- [21] Á. I. López-Lorente, *Gold Nanoparticles in Analytical Chemistry*, vol. 66. 2014.
- [22] M. C. Daniel and D. Astruc, “Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, 2004.
- [23] P. H. J. Turkevich, John; Cooper, “A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold,” *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 55, no. c, pp. 55–75, 1951.
- [24] C. Xu *et al.*, “Au–Fe₃O₄ Dumbbell Nanoparticles as Dual-Functional Probes,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 1, pp. 173–176, Jan. 2008.
- [25] S. A. Corr, Y. P. Rakovich, and Y. K. Gun’ko, “Multifunctional Magnetic-fluorescent Nanocomposites for Biomedical Applications,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 3, pp. 87–104, 2008.
- [26] B. E. V Shevchenko *et al.*, “Gold / Iron Oxide Core / Hollow-Shell Nanoparticles,” *Adv. Mater.*, vol. 20, pp. 4323–4329, 2008.

- [27] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, and D. Astruc, "Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 287, pp. 114–136, 2015.
- [28] A. Goi and M. Trapido, "Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: A comparative study," *Chemosphere*, vol. 46, no. 6, pp. 913–922, 2002.
- [29] Y. Du, H. Chen, R. Chen, and N. Xu, "Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 277, no. 1–2, pp. 259–264, 2004.
- [30] S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, and M. Ballauff, "Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 19, pp. 8814–8820, 2010.
- [31] J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, and Y. Xia, "A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 30–35, 2010.
- [32] N. Feltin and M. P. Pileni, "New Technique for Synthesizing Iron Ferrite Magnetic Nanosized Particles," *Langmuir*, vol. 2, no. 12, pp. 3927–3933, 1997.
- [33] C. Cannas, A. Ardu, A. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga, and C. Uni, "Spherical Nanoporous Assemblies of Iso-Oriented Cobalt Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Microstructure, and Magnetic Properties," no. 9, pp. 6364–6371, 2008.

- [34] J. Piella, N. G. Bastús, and V. Puntès, “Size-Controlled Synthesis of Sub-10-nanometer Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles and Related Optical Properties.,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 4, pp. 1066–1075, 2016.
- [35] J. P. Jolivet, “Metal-Oxide-Chemistry-and-Synthesis-3ed-1994-Jolivet 11.pdf.” p. 336, 2000.
- [36] U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, 2da editio. Weinheim, Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, 2000.
- [37] A. Géhin, C. Ruby, M. Abdelmoula, O. Benali, and J. Ghanbaja, “Synthesis of Fe (II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation,” vol. 4, pp. 61–66, 2002.
- [38] C. Cannas *et al.*, “Hierarchical Formation Mechanism of CoFe₂O₄ Mesoporous Assemblies,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 7277–7286, 2015.
- [39] Z. P. Xu and P. S. Braterman, “Competitive Intercalation of Sulfonates into Layered Double Hydroxides (LDHs): the Key Role of Hydrophobic Interactions,” pp. 4021–4026, 2007.
- [40] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, and T. Sasaki, “Selective and controlled synthesis of α - and β -cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 40, pp. 13869–13874, 2005.
- [41] E. R. Encina, M. Distaso, R. N. Klupp Taylor, and W. Peukert, “Synthesis of goethite α -FeOOH particles by air oxidation of ferrous hydroxide Fe(OH)₂ suspensions: Insight on the formation mechanism,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 1, pp. 194–203, 2015.

- [42] C. Cannas, A. Ardu, D. Peddis, C. Sangregorio, G. Piccaluga, and A. Musinu, “Journal of Colloid and Interface Science Surfactant-assisted route to fabricate CoFe_2O_4 individual nanoparticles and spherical assemblies,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 343, no. 2, pp. 415–422, 2010.
- [43] M. K. Singh, A. Agarwal, R. Gopal, R. K. Swarnkar, and R. K. Kotnala, “Dumbbell shaped nickel nanocrystals synthesized by a laser induced fragmentation method,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 30, pp. 11074–11079, 2011.
- [44] G. V. M. Jacintho, A. G. Brolo, P. Corio, P. A. Z. Suarez, and J. C. Rubim, “Monodisperse MFe_2O_4 (M) Fe, Co, Mn) Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 1, pp. 7684–7691, 2009.
- [45] M. Yamaura, R. L. Camilo, L. C. Sampaio, M. A. Macêdo, M. Nakamura, and H. E. Toma, “Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 279, no. 2–3, pp. 210–217, 2004.
- [46] B. Feng *et al.*, “Synthesis of Fe_3O_4 / APTES / PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging,” vol. 328, pp. 52–59, 2008.
- [47] S. Villa, P. Riani, F. Locardi, and F. Canepa, “Functionalization of Fe_3O_4 NPs by Silanization: Use of Amine (APTES) and Thiol (MPTMS) Silanes and Their Physical Characterization,” 2016.
- [48] C. Noguez, “Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical,” *J Phys Chem C*, pp. 3806–3819, 2007.

- [49] M. Haruta, "Novel catalysis of gold deposited on metal oxides," *Catal. Surv. from Japan*, vol. 1, no. 1, pp. 61–73, 1997.
- [50] M. M. Nigra, J.-M. Ha, and A. Katz, "Catalysis Science & Technology 4-nitrophenol using gold nanoparticle catalysts †," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 2976–2983, 2013.
- [51] J. C. Védrine, "Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides," *Catalysts*, vol. 7, pp. 341–365, 2017.
- [52] S. Panigrahi *et al.*, "Synthesis and size-selective catalysis by supported gold nanoparticles: Study on heterogeneous and homogeneous catalytic process," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 12, pp. 4596–4605, 2007.
- [53] R. G. Chaudhuri and S. Paria, "Core / Shell Nanoparticles : Classes , Properties , Synthesis Mechanisms , Characterization , and Applications," pp. 2373–2433, 2012.
- [54] M. Dasog, W. Hou, and R. W. J. Scott, "ChemComm Controlled growth and catalytic activity of gold monolayer protected clusters in presence of borohydride salts w," no. C, pp. 8569–8571, 2011.
- [55] Y. Zhou *et al.*, "Au decorated Fe₃O₄@TiO₂ magnetic composites with visible light- assisted enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 50454–50461, 2015.
- [56] J. M. Walker and J. M. Zaleski, "A simple route to diverse noble metal-decorated iron oxide nanoparticles for catalysis," *Nanoscale*, vol. 8, no. 3, pp. 1535–1544, 2016.