

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Nuevos bio-nanomateriales para remediación ambiental

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY

Asesora: Dra. VIVECHANA AGARWAL

Co-Asesor: Dr. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ (ICF-UNAM)

NOMBRE DE LOS SINODALES:

**Dr. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
Dr. HÉCTOR MANUEL CASTRO BELTRÁN
Dr. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS
Dr. GILBERTO ANZUETO SÁNCHEZ
Dr. MOHAN KUMAR KESARLA (ICF-UNAM)**

CUERNAVACA, MORELOS

Febrero, 2020

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mi asesora de tesis, Dra. Vivechana Agarwal, por haber confiado en mí para el desarrollo de este trabajo de tesis. Sus enseñanzas, no solamente en el aspecto académico sino también en el aspecto personal, me han enriquecido y me han hecho crecer como ser humano y como profesionalista. Su guía, sus consejos y, sobre todo, su paciencia, me han permitido cumplir este gran logro.

Agradezco a mi co-asesor de tesis, el Dr. Lorenzo Martínez Gómez, instituto ciencias física (ICF), UNAM, por haber confiado en mí para el desarrollo de este trabajo de tesis.

Agradezco a Dr. Umapada Pal, por haber desarrollado este trabajo de tesis con sus sugerencias de algunas caracterizaciones.

Agradezco al Centro Investigación Ingeniería Ciencias Aplicadas (CIICAp), por la formación que me han dado en el posgrado ingeniería en Ciencia de Materiales.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgar la beca, que permitió realizar mi estudio doctoral, y por la beca mixta para realizar una estancia en la Pennsylvania state University (PSU) en Estados Unidos.

Agradezco también a mis amigos y compañeros del CIICAp por su grata compañía y trato durante diferentes fases de mis estudios de posgrado.

Extiendo mis sinceros agradecimientos a los Dres. Gonzalo Gonzalez y Héctor

miembros del Comité Examinador, por sus comentarios y sus observaciones para la mejora de este trabajo de tesis.

Agradezco mucho a Dr. Jesús Alberto Ramos Ramón por su ayuda en revisar tesis.

Finalmente, un agradecimiento especial a mi familia, quienes han sido la motivación, apoyo y estímulo a lo largo de mi vida.

Abstract

We report a simple eco-friendly biosynthesis process for formation of systematically optimized gold (AuNPs) and Pt nanoparticles. Gold NPs were synthesized from aqueous extracts from *Coffea Arabica* (CAS) and *persea americana* (Avocado) seeds, whereas for the synthesis of self-assembled Pt NPs only CAS was used. Additionally, Pt-biogenic SiO₂ hybrid structures were fabricated by assembling chemically synthesized Pt nanoparticles over biogenic porous silica procured from three different sources. The size, shape and crystallinity of the nano and micro structures have been studied using electron microscopy and X-ray diffraction. The presence of several functional groups (revealed through FT-IR studies) from the extracts were found to be responsible both for the reduction of metal ions and stabilization of the formed nanostructures. The efficiency of the seed extract mediated green synthesis technique for the production of metal nanoparticles/super structures has been compared to the conventional chemical Turkevich technique, which not only uses a toxic reductant such as NaBH₄, but also operates around the boiling point of water. With respect to the chemical synthesis, relatively smaller size of the seed (Avocado) extract mediated synthesis of AuNPs their enhanced catalytic efficiencies for the degradation of an aromatic nitro compound (4-nitrophenol) were observed. Probable mechanisms associated with the formation of AuNPs and their size control in the seed extract mediated green synthesis process have been discussed. Apart from these avocado seed mediated AuNPs were tested for several organic dye's degradation and heavy metal detection. The reusable catalytic properties were studied using SA-PtNPs and Pt nanoparticles over biogenic porous silica 3D structures towards the reduction/degradation of organic pollutants/dyes. The use of the proposed eco-friendly nano/micro-structures as sensors and green catalyst, can form the basis of high-performance analytical

assays, effective multiplexed intracellular sensors, sophisticated and sustainable probes/catalyst.

Resumen

Presentamos un proceso de biosíntesis ecológico simple para la formación de oro sistemáticamente optimizado (AuNPs) y nanopartículas de Pt. Los NPs de oro se sintetizaron a partir de extractos acuosos de semillas de Coffea Arabica (CAS) y de persea americana (aguacate), mientras que para la síntesis de Pt NP autoensamblados solo se usó CAS. Además, las estructuras híbridas de SiO₂ Pt-biogénico se fabricaron ensamblando nanopartículas de Pt sintetizadas químicamente sobre sílice porosa biogénica obtenida de tres fuentes diferentes. El tamaño, la forma y la cristalinidad de las nano y micro estructuras se han estudiado utilizando microscopía electrónica y la radiación de rayos X. Se descubrió que la presencia de varios grupos funcionales (revelados a través de estudios FT-IR) de los extractos era responsable tanto de la reducción de iones metálicos como de la estabilización de las nanoestructuras formadas. La eficiencia de la técnica de síntesis verde mediada por extracto de semilla para la producción de nanopartículas / superestructuras metálicas se ha comparado con la técnica química convencional de Turkevich, que no solo utiliza un reductor tóxico como NaBH₄, sino que también opera alrededor del punto de ebullición del agua. Con respecto a la síntesis química, se observó un tamaño relativamente más pequeño de la síntesis de AuNP mediada por extracto de semilla (aguacate), se observaron sus eficiencias catalíticas mejoradas para la degradación de un compuesto nitro aromático (4-nitrofenol). Se han discutido los posibles mecanismos asociados con la formación de AuNP y su control de tamaño en el proceso de síntesis verde mediado por extracto de semilla. Además de estas AuNPs mediadas por semillas de aguacate, se probaron varias degradaciones de tintes orgánicos y detección de metales pesados. Las propiedades catalíticas reutilizables se estudiaron utilizando SA-PtNPs y nanopartículas de Pt sobre estructuras 3D de sílice porosa biogénica hacia la

reducción / degradación de contaminantes / colorantes orgánicos. El uso de las nanoestructuras / microestructuras ecológicas propuestas como sensores y catalizador verde, puede formar la base de ensayos analíticos de alto rendimiento, sensores intracelulares multiplexados efectivos, sondas / catalizadores sofisticados y sostenibles.

Lista de nomenclatura

NPs – nanopartículas

AuNPs – Nanopartículas de oro

UV-vis – Ultra violeta -visible

XRD/DRX – difracción de rayos X

SEM – Microscopía electrónica de barrido

TEM - Microscopio de transmisión por electrones

DLS - Dispersión dinámica de la luz

XPS - Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

EM / EMB - Equisetum myriohaetum

BB- bambú

RH- Cáscara de arroz

SiO_x- sílice

TOC- capacidad de rotación

4-NP- 4-nitrofenol

4-AP- 4-aminofenol

PtNPs- nanopartículas de platino

C-Carbono

Nanopartículas de plata AgNPs

AuNPs- nanopartículas de oro

RT- temperatura ambiente

APTES - (3-Aminopropil) trietoxisilano

ÍNDICE

Capítulo I	
Introducción	1-8
1.1 Hipótesis	2
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivo General	2
1.4 Objetivo específicos	3
Capítulo II	
Propiedades del Nanopartículas de Oro y platino	9-14
2.1 Propiedades de Nanopartículas de oro	10
2.1.1 Propiedades químicas	10
2.1.2 Propiedades físicas	11
2.1.3 Propiedades termales	11
2.1.4 Propiedades ópticas y electrónicas de nanopartículas de oro	11
2.2 Propiedades de Nanopartículas de platino propiedades químicas	12
2.2.1 Propiedades químicas	12
2.2.2 Propiedades físicas	12
2.2.3 Propiedades termales	13
2.2.4 Aplicaciones	13
Capítulo III	15-44
Crecimiento de las nano/micro estructuras de oro/platino y técnicas de caracterización utilizadas	
3.1 Síntesis de nanopartículas de oro utilizando extracto de semilla <i>Coffea Arábica</i> (SCA)	16

3.2 Preparación de AuNPs verdes a diferentes pH (GAuNPs)	17
3.3 Preparación de nanopartículas de Au por método químico (CAuNPs) utilizando diferentes pH	17
3.4 Preparación de superestructuras de platino auto ensambladas	18
3.5 Preparación de AuNPs con diferentes pH utilizando extracto de semilla de aguacate	19
3.6 Fabricación de estructuras híbridas 3D de nanopartículas de platino-sílice biogénica porosa	19
3.6.1 Preparación de sustratos de sílice biogénica porosa 3D de <i>Equisetum myriohaetum</i>	20
3.6.2 Funcionalización de sustratos de sílice 3D utilizando APTES	20
3.6.3 El crecimiento de Pt NPs sobre sustratos de sílice biogénica	21
3.7 Pruebas catalíticas	22
3.7.1 Nanopartículas de oro utilizando extracto de semilla <i>Coffea Arábica</i> para reducción de 4-nitrofenol (4-NP)	22
3.7.2 AuNPs sintetizadas por métodos verde y químico con diferentes pH para reducción de 4-nitrofenol (4-NP)	22
3.7.3 Superestructuras de platino auto ensambladas para conversión catalítica de contaminantes orgánicos industriales	23
3.7.4 AuNPs a diferentes pH usando extracto de semilla de aguacate. Reducción / degradación de contaminantes orgánicos y colorantes	24
3.7.5 Rendimiento catalítico en la degradación 4-nitrofenol	25
3.8 Detección de iones metálicos	26
3.9 Técnicas de caracterización utilizadas	26
3.9.1 Difracción de rayos-X (XRD)	26
3.9.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	28
3.9.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	31

3.9.4	Espectroscopia de rayos-X de electrones fotogenerados (XPS)	34
3.9.5	Espectroscopía de absorbanca UV-Visible	36
3.9.6	Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	38
3.9.7	Dispersión dinámica de luz (DLS)	39
3.9.8	Teorías de dispersión de luz	42
3.9.9	Potencial Zeta (ZP)	43
Capítulo IV		
	Resultados y Discusión	45-91
4.1	Nanopartículas de oro (AuNPs) con extracto de semilla de <i>Coffea Arábica</i>	46
4.2	Síntesis verde controlada de nanopartículas de Au usando extracto de fruta árabe de café	50
4.3	Fabricación de superestructuras de platino 2D	60
4.4	Nanopartículas de oro mediadas por extracto de semillas de <i>Persea americana</i> (aguacate)	72
4.5	Estructuras híbridas de nanopartículas de platino y sílice porosa biogénica	81
Capítulo V		
	Aplicación	92-147
5.1	Nanopartículas de oro (AuNPs) con extracto de semilla de <i>Coffea Arábica</i> para rendimiento catalítico en la degradación 4-nitrofenol	93
5.2	Síntesis verde para el control del tamaño de nanopartículas de Au usando extracto de semilla de <i>café arábica</i> para rendimiento catalítico en la degradación 4-nitrofenol y azul de metileno (MB)	94

5.3 Fabricación de superestructuras de platino 2D y su alta actividad catalítica para la mitigación de contaminantes orgánicos	99
5.3.1 Degradación catalítica de 4-NP por superestructuras de Pt	103
5.3.2 Reducción catalítica de azul de metileno por superestructuras de Pt	105
5.3.3 Reducción catalítica de contaminantes mixtos 4-NP + MB	106
5.3.4 Pruebas de reutilización de superestructuras de Pt en la reducción de 4-NP, MB y 4-NP + MB	107
5.3.5 Reducción de contaminantes orgánicos industriales adsorbidos sobre sílice	108
5.4 Nanopartículas de oro mediadas por extracto de semillas de <i>Persea americana</i> (aguacate) detección de mercurio (II)/hierro (III), reducción de 4-nitrofenol y degradación orgánica de los colorantes	111
5.4.1 Detección de Hg (II) y Fe (III)	111
5.4.2 Actividad catalítica de Av-AuNPs	116
5.4.2.1 Reducción de 4-nitrofenol (4-NP)	121
5.4.2.2 Degradación del azul de metileno (MB)	121
5.4.2.3 Degradación de la naranja de metilo (MO)	122
5.4.2.4 Degradación del azul directo (DB24)	123
5.4.2.5 Degradación del azul de bromofenol (BrPB)	123
5.4.2.6 Degradación de Rodamina 6G (Rh6G)	124
5.5 Estructuras híbridas de nanopartículas de platino y sílice porosa biogénica para rendimiento catalítico en la degradación 4-nitrofenol	125
5.6 Propiedades termodinámicas	136

Capítulo VI	
Conclusiones	148-153
References	154-164
Apéndice	165-172

Lista de Figura

Figura 1. Colores de nanopartículas de oro monodispersos de varios tamaños.

Figura 2. Caracterización básica de nanopartículas de oro (AuNPs), (a) Espectros de absorbancia, (recuadro: fotografías de AuNPs) (b) espectros FTIR de extracto CAF puro y AuNPs, (c) estudios de difracción de rayos X, (d) partículas promedio y (e, f) dos imágenes SEM diferentes con el mismo aumento (recuadro: histograma dependiente del tamaño) coloidales de los AuNPs formados con 5 mg / 10 ml de concentración de extracto de CAF en la proporción volumétrica de 5: 1 con sal de Au.

Figura 3. Posible mecanismo involucrado en la formación de nanopartículas de oro.

Figura 4 Espectros de absorbancia de los coloides (a) GAuNPs y (b) CAuNPs coloidales sintetizados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción.

Figura 5 FE-SEM de CAS antes de ser utilizada para la preparación de nanopartículas de oro y el recuadro muestra el tamaño promedio de partícula.

Figura 6. Imágenes SEM típicas de GAuNPs (columna izquierda) y CAuNPs (columna derecha) sintetizadas a diferentes valores de pH de la mezcla de reacción. Los recuadros muestran un histograma que refleja la dispersión de tamaño correspondiente a cada pH; tamaño promedio de los NPs frente al número de partículas.

Figura 7. Imágenes típicas de TEM de GAuNP sintetizadas a (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9 y (d) pH 10.5. Los recuadros muestran imágenes HRTEM típicas de AuNP de las muestras respectivas.

Figura 8. Una representación esquemática del control de forma y tamaño de Au NPs en el proceso de síntesis mediada por extracto de CAF a través de la variación del pH. Las imágenes SEM presentadas en la columna derecha corresponden a las

muestras preparadas a los valores de pH correspondientes de las mezclas de reacción.

Figura 9. Patrón XRD de (A) CAuNP y (B) GAuNP sintetizados a pH 7 de la reacción mezclas

Figura 10. Espectros FTIR de (a) GAuNPs y (b) CAuNPs fabricados a pH 7 de las mezclas de reacción. Los espectros correspondientes a la mezcla de reacción con pH ajustado antes de la formación de NP también se presentan como referencia (negro).

Figura 11 Espectros de absorción UV-vis de extracto CAS filtrado recién preparado, extracto CAS después de ebullición (filtrado) y la solución coloidal acuosa de SA-PtNPs (centrifugado y redispersado)

Figura 12 (a) espectro XRD, (b) imagen SEM típica, (c-f) imágenes TEM y HRTEM típicas de SA-PtNP y (g) el espectro EDS de SA-PtNP que revela la presencia de Pt ($M\alpha$) y carbono ($K\alpha$). La presencia de cobre se ve debido a la rejilla de cobre utilizada para dispersar las partículas. Una imagen típica HRTEM de constituir Pt NP individuales que muestra sus franjas de red cristalina, y el patrón de difracción de electrones de área seleccionada correspondiente (SAED) se muestra como el recuadro de (f).

Figura 13 Histograma correspondiente a las dimensiones de nanopartículas de Pt autoensambladas (medidas en más de 200 NP) dentro de las superestructuras de tamaño submicrométrico vistas a través de HRTEM.

Figura 14 Distribución del tamaño de partícula de los SA-PtNP (enjuagados y redispersados en agua doblemente desionizada) medidos mediante dispersión dinámica de la luz.

Figura 15. (a) Espectros de absorbancia UV-vis de PtNP en función de pH 5, 7,5 y 9,5. La desfragmentación a pH más alto (7,5 y 9,5) da como resultado la desaparición del segundo pico de absorbancia (pico característico correspondiente

a las estructuras auto-ensambladas). (b-e) Para la comparación se presenta una vista ampliada de pH 5, 6, 7.5 y 9.5.

Figura 16. Espectros de FTIR medidos a través del accesorio ATR (a) en forma de polvo SA-PtNP (Centrifugación después de la síntesis verde seguida de enjuague y secado a 400C) y (b) polvo de semilla de Coffea Arábica.

Figura 17 Presentación esquemática de la formación de una red orgánico-inorgánica (red) a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos funcionales orgánicos y la formación de superestructuras de Pt auto-ensambladas en 2D.

Figura 18 Espectros de absorbancia UV-visible de los Av-AuNP coloidales mediante el control de las concentraciones de (a) ión Au^{+3} (es decir, el extracto de semilla de aguacate preparado se mantiene constante 2 ml) y (b) el extracto de semilla varía de 0.1 a 4 g / 100 ml (es decir, concentración de iones Au^{+3} mantenida como 1 mM).

Figura 19 (a) Monitoreo en tiempo real de la síntesis de Av-AuNP (sal Au + 3 1 mM reducida con 1 g / 100 ml de extracto AS con relación de volumen 1: 2) en espectroscopía de absorbancia UV-vis y (b) efecto de controlar las condiciones externas en la formación de Av-AuNPs.

Figura 20. (a) Espectros de absorbancia UV-visible y correspondientes (b) estudios de absorbancia normalizados de Av-AuNP coloidales preparados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción (el recuadro muestra los valores de pH del extracto de semilla de aguacate frente a la longitud de onda de los estudios de absorbancia)

Figura 21. (a) Espectros de absorbancia UV-visible y correspondientes (b) estudios de absorbancia normalizados de Av-AuNP coloidales preparados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción (el recuadro muestra los valores de pH del extracto de semilla de aguacate frente a la longitud de onda de los estudios de absorbancia)

Figura 22. Patrón XRD de Av-AuNP como se preparó usando una relación volumétrica 1: 2 de sal Au + 3 (10-3) y extracto de semilla de aguacate (1 g / 100 ml).

Figura 23. Espectros FTIR (a través del accesorio ATR) de (a) polvo de extracto de semilla de aguacate y (b) polvo de Av-AuNPs.

Figura 24 El posible efecto de los valores de pH controlados por extracto de semilla de aguacate en el control de tamaño de los AuNPs.

Figura 25. Imágenes típicas de TEM de (a) Pt-BBSiOx, (b) Pt-EMSiOx y (c) catalizadores de Pt-RHSiOx que demuestran la formación de pequeños PtNP en sustratos de sílice biogénica 3D. Los recuadros muestran imágenes HRTEM típicas de PtNP formadas sobre sustratos de sílice correspondientes.

Figura 26. Patrones XRD de PtNPs incorporados biogénicos (a) BB, (b) RH y (c) sílice EMB. Como referencia, el patrón XRD de la sílice EMB mesoporosa prístina (control) se ha proporcionado en (d).

Figura 27. Mapeo EDS de elementos de silicio (Si) y platino (Pt) en los (a) Pt-RHSiOx, (b, d) Pt-EMSiOx y (c) catalizadores híbridos Pt-BBSiOx. Una imagen secundaria de área más grande y una imagen de mapeo EDS superpuesta de señal del catalizador híbrido Pt-EMSiOx se muestran en (d).

Figure 28. Typical XPS survey spectra of the (a) Pt-BBSiOx, (b) Pt-EMSiOx, and (c) Pt-RHSiOx catalysts.

Figura 29. Alta resolución (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Si 2p y (d) Pt 4f emisiones de XPS a nivel de núcleo para los catalizadores híbridos Pt-RHSiOx, Pt-EMSiOx y Pt-BBSiOx.

Figura 30. Espectros de absorción UV-vis de coloides Pt NP soportados con sílice mesoporosa preparados con (a) bambú, (b) HR y (c) sustratos de sílice EMB.

Figura 31. Las propiedades de textura de los sustratos de SiOx porosos biogénicos. (a) análisis de área de superficie BET, (b) distribución del tamaño de poro y (c)

parámetros de textura de nanopartículas de platino antes y después en los tres sustratos de SiOx con sus propiedades.

Figura 32. Estudio (a) UV-Visible y (b) cinético de la reducción catalítica de nanopartículas de Au de 4-nitrofenol.

Figura 33. Espectros de absorción de 4-NP dependientes del tiempo para los GAuNPs fabricados a diferentes valores de pH de la reacción por la mezcla.

Figura 34. Espectros de absorción de 4-NP dependientes del tiempo para los CAuNPs fabricados a diferentes valores de pH de la reacción por la mezcla.

Figura 35. Cinética de la degradación de 4-NP por (a) GAuNPs y (b) y CAuNPs fabricados a diferentes valores de pH de mezclas de reacción.

Figura 36. Mecanismo plausible para la reducción de 4-NP a 4-AP utilizando AuNPs como catalizador.

Figura 37. Espectros de absorbancia UV-vis de azul de metileno catalizados por GAuNPs (pH 10.5) (a) y CAuNPs (pH 11) (b).

Figura 38. Espectros de absorción de contaminantes industriales en función del tiempo (a) 4-NP, (b) MB, (c) mezclador 4-NP + MB y (d) cinética de 4-NP, MB y 4-NP en Mezclador 4-NP + MB.

Figura 39 Reutilización de SA-PtNPs para la reducción del mezclador 4-NP, MB y 4-NP / MB en presencia de NaBH₄.

Figura 40. Fotografías que muestran las diferentes etapas de la reducción de contaminantes industriales en el estado adsorbido (con gel de sílice como adsorbente sólido)

Figura 41. Cambios visuales paso a paso que demuestran la eliminación de contaminantes industriales (individuales y mixtos).

Figura 42 Intensidades de absorbancia normalizadas de diferentes iones de metales pesados (es decir, F1, F0 representan la intensidad de absorbancia antes y después de la incorporación de los iones metálicos en Av-AuNP).

Figura 43 Espectros de absorbancia para la detección de Hg (II) / Fe (III) utilizando Av-AuNP para la determinación de otros dos iones metálicos.

Figura 44. Espectros de absorbancia para (a) la detección de Hg (II) usando Av-AuNPs-Fe (III) y (b) la detección de Fe (III) usando Av-AuNPs-Hg (II); el ajuste lineal de la concentración frente a la intensidad de absorbancia de (c) Hg (II) ($R^2 = 0.997$) y (d) detección de Fe (II) ($R^2 = 0.999$).

Figura 45. Espectros de absorbancia para 4-nitrofenol (4-NP) con (a) NaBH_4 , (b) 4-NP + NaBH_4 + Av-AuNPs y (c) estudio cinético utilizando pseudo reacción de primer orden (C_t y C_0 correspondientes a la intensidad de absorbancia en el tiempo (t) y intensidad de pico de absorbancia inicial respectivamente (constante de velocidad ($k = 1.55 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$); coeficiente de regresión ($R^2 = 0.997$)).

Figura 46. (a) Espectros de absorbancia UV-visible y los correspondientes (b) estudios de absorbancia normalizados de Av-AuNP coloidales preparados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción (el recuadro muestra los valores de pH del extracto de semilla de aguacate frente a la longitud de onda de la absorbancia estudios).

Figura 47. Espectros de absorbancia de (a) 4-nitrofenol (4-NP) y 4-nitrofenolato antes (negro) y después (rojo) de la adición de NaBH_4 en la solución; (b) solución de 4-NP que contiene NaBH_4 (sin catalizador) a diferentes intervalos de tiempo, mostrando solo la banda de absorción de iones 4-nitrofenolato; NaBH_4 que contiene solución de 4-NP después de la adición de (c) RH (d) Bamboo, y (e) EM sílice. Evolución de los espectros de absorción después de la adición de (f) Pt-EMSiOx, (g) Pt-RHSiOx y (h) Pt-BBSiOx catalizadores que muestran la reducción del ion 4-NP a 4-AP.

Figura 48. Cinética de la reacción catalítica de Pt-BBSiOx a (a) 30°C , (b) 40°C , (c) 50°C , (d) 60°C y (e) 70°C . Las constantes de velocidad correspondientes (k_{app}) son 0.012 , 0.016 , 0.018 , 0.023 y 0.025s^{-1} respectivamente.

Figura 49. Cinética de la reacción catalítica de Pt-RHSiOx a (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C, (d) 60 °C y (e) 70 °C. Constantes de velocidad correspondientes (kapp) estimadas como 0.029, 0.031, 0.042, 0.057 y 0.084s⁻¹ respectivamente.

Figura 50. Cinética de la reacción catalítica de Pt-EMSiOx a diferentes temperaturas a (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C, (d) 60 °C y (e) 70 °C y las constantes de velocidad correspondientes (kapp) son 0.024, 0.037, 0.047, 0.072 y 0.111 s⁻¹ respectivamente.

Figura 51. Cinética de (a) reducción dependiente de la temperatura de 4-NP, y (b) constantes de velocidad vs temperatura (calculada a partir de las gráficas $\ln(C_t / C_0)$ correspondientes a la reducción de 4-NP con el tiempo estudiado en función de temperatura). Los parámetros termodinámicos como la energía de activación, la entalpía y la entropía se calcularon (los detalles se dan en la Tabla 1) utilizando las gráficas $\ln(k)$ vs $1/T$ (K⁻¹) e $\ln(k/T)$ vs $1/T$ (K⁻¹) para (c) Pt-RHSiOx, (d) Pt-EMSiOx, (e) Pt-BBSiOx y (f) Volumen de capacidad (TOC) de los catalizadores híbridos.

Figura 52. (a) Reutilización de sílice biogénica 3D (RHSiOx, negro), PtNPs compatibles con EMSiOx (rojo) y BBSiOx (azul) y (b) Comparación del rendimiento de reutilización de los catalizadores híbridos probados con los catalizadores similares informados en la literatura.

Figura 53. Patrones de DRX de los catalizadores híbridos (sustratos de sílice biogénicos BB, EM y RH incorporados a Pt) después de su uso en 8 ciclos de catálisis. En comparación con los picos de Pt de los catalizadores no utilizados (Fig. 26), el cambio relativo en las intensidades máximas de Si / Pt revela la disminución en el contenido de Pt.

Figura 54 Fotografías digitales de filtración al vacío utilizadas para la purificación de agua contaminada con 4-NP (A) y el agua purificada después de 10 s (B), 20 s (C) y corresponden a sus espectros UV-vis (D)

Figura 55. Comparación de los rendimientos catalíticos de varios catalizadores Ag / Au / Pt soportados.

Figura 56 Espectros XRD del catalizador Pt-RHSiOx después de diferentes ciclos reutilizables de Pt.

Lista de Tablas

Tabla 1 Eficiencia catalítica de AuNPs dependientes del pH, cinética y% de reducción de 4-NP.

Tabla 2: capacidad de reducción de 4-nitrofenol (4-NP) (a 4-AP) de las superestructuras de Pt fabricadas en comparación con otros catalizadores informados

Tabla 3: Comparación de la capacidad de reducción de MB de SA-PtNP con otros catalizadores informados.

Tabla 4: Comparación de la actividad catalítica (capacidad de reducción) de SA-PtNP con otros catalizadores para la reducción de contaminantes mixtos.

Tabla 5 Comparación de estos métodos para Hg^{2+} con otros sensores basados en nanopartículas de oro informados recientemente

Tabla 6 Eficiencia catalítica de Av-AuNP, tamaño, tiempo de reacción y velocidad constante para la reducción de 4-NP y la degradación de MB, MO, DB24, BrPB y Rh6G respectivamente

Tabla 7. Valores de parámetros termodinámicos para la reducción catalítica de 4-NP utilizando catalizadores híbridos Pt-RHSiOx, Pt-BBSiOx y Pt-EMSiOx calculados utilizando modelos de cálculo de ecuaciones de energía libre y Arrhenius de Gibbs.

Tabla 8. Análisis BET de la reutilización de la sal Pt mientras se sintetizan las estructuras híbridas Pt-RHSiOx con fotografías digitales.

Lista de Esquemas

Esquema 1. Representación esquemática del proceso involucrado en la preparación de Pt NP sobre sustratos de sílice biogénica meso porosa 3D.

Esquema 2: imágenes fotográficas digital de la configuración de un instrumento de difracción de rayos-X, (b) goniómetro, (c) porta de muestras, (d) componentes principales del camino óptico de los rayos-X y (e) principio de Ley de Bragg.

Esquema 3: Imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de microscopio electrónico de barrido, (b) principio de funcionamiento, (c) porta de muestras, y (d) electrones secundarios (SE, *secondary electrons*) y retro-dispersados (BSE, *backscattered electrons*).

Esquema 4: imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de Microscopio electrónico de transmisión, (b) sección de material de resina delgada para ver la muestra, y (c) porta de muestras.

Esquema 5: imágenes de microscopia de luz y electrones, y (b) comparativo de principio de funcionamiento de microscopia de luz, microscopio electrónico de transmisión y microscopio electrónico barrido con componentes principales en línea de luz.

Esquema 6: imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de espectroscópica foto electrónico de rayos-X, (b) componentes principales en línea de luz, y (c) principio de funcionamiento de efecto fotoeléctrico.

Esquema 7: imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de Espectroscopía de absorbancia UV-Visible, (b) componentes principales en línea de luz, y el recuadro muestra los diferentes volúmenes de cuarzo cuvetas para mediciones de absorbancia.

Esquema 8: Imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier, y (b) componentes principales del camino óptico.

Esquema 9: Imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de Dispersión dinámica de luz y potencial zeta, (b) sus componentes principales en línea de luz, y (c) principio de funcionamiento de potencial zeta.

Esquema 10. Estructura molecular del ácido protocatechuico (*protocatechuic acid*) que contiene grupos laterales OH.

Esquema 11. Oxidación del ácido protocatechuico y proceso de reducción de iones Pt.

Esquema 12. Estabilización de PtNP por ácido protocatecuico oxidado a través de la interacción electrostática

Esquema 13. Vinculación (esterificación) del ácido protocatechuico oxidado con polifenol.

Esquema 14. Estabilización de nanopartículas de Pt a través de interacciones electrostáticas entre las partículas metálicas y el ácido protocatecuico oxidado (esterificado y no esterificado).

Esquema 15. Posible mecanismo para la detección de Hg (II) y Fe (III) utilizando Av-AuNPs

Esquema 16. Representación esquemática de los aspectos mecanicistas del proceso de reacción de reducción catalítica para la conversión de 4-nitrofenol en 4-aminofenol en presencia de NaBH₄ y PtNPs sobre sustratos de sílice biogénicos 3D mesoporosos. (H en rojo representa la participación en el siguiente paso en la reacción)

Capítulo I

Introducción

1.1 Hipótesis

Para el beneficio de medio ambiente, es recomendable el uso de residuos orgánicos en el proceso de síntesis de nanomateriales. Se han reportado mejoramiento en las propiedades ópticas y morfológicas de nanomateriales a través de biosíntesis de Ag, Au y Pt lo que conllevaría a un proceso eficiente de catálisis heterogénea y de sensado óptico.

1.2 Justificación

Actualmente se han desarrollado nano y micromateriales de origen orgánico provenientes de semillas/frutas, plantas, microorganismos, entre otros materiales; pero han demostrado baja eficiencia por sus propiedades de óptica y morfología, por esta razón se propone el uso de nuevos materiales orgánicos como la semilla de aguacate y de café como agente multifuncional (agente reductor y estabilizador) para sintetizar nano y micro estructuras de oro y plata. Los cuales han demostrado tener mejores rendimientos para la eliminación de compuestos contaminantes en el agua, tales como: metales pesados como Hg (II) y Fe (III), colorantes (azul de metileno, naranja de metilo, azul de bromofenol, etc) y compuestos fenólicos (4-NP)

1.3 Objetivo General

Síntezar y caracterizar nanocompuestos de metales nobles (oro y platino) y sílice (SiO_x) para mejorar purificación de agua contaminada.

1.4 Objetivos específicos

- ✚ Fabricar estructuras de nanopartículas de Au con y sin-extracto de semilla de *Coffea arabica* y con extracto de semilla de *Persea americana* (aguacate), con pH controlado de la medio de reacción.
- ✚ Fabricar estructuras de nanopartículas de platino auto ensamblado con extracto de semilla de *Coffea arabica*.
- ✚ Fabricar y caracterizar estructuras híbridas y autoensamblado de nanopartículas de platino utilizando tres tipos de estructuras de sílica biogénica porosa 3D (Pt-EMSiOx, Pt-RHSiOx y Pt-BBSiOx).
- ✚ Evaluar el rendimiento catalítico de las nanopartículas de Au con y sin extracto semilla de *Coffea arabica* con pH controlado para la degradación de 4-NP y azul de metileno
- ✚ Caracterizar el rendimiento catalítico en la degradación 4-nitrofenol y azul de metalino con nanopartículas de oro con y sin extracto semilla de *Coffea arabica* con pH controlado.
- ✚ Evaluar el rendimiento catalítico de la degradación 4-nitrofenol, azul de metileno, naranja de metilo con nanopartículas de Au con extracto de semilla de *Persea americana*.
- ✚ Monitorear el contenido de iones de metales pesados con nanopartículas de Au con extracto de semilla de *Persea americana*.
- ✚ Evaluar el rendimiento catalítico para la degradación 4-NP y azul de metileno con estructuras auto-ensambladas y sílica biogénica porosa 3D como catalizador reutilizable.

Con el avance de la nanotecnología, las nanoestructuras de metales nobles recibieron una gran atención en los últimos tiempos, debido a su contribución en los

campos de la plasmónica, catálisis, fotocatalisis y la energía renovable [1]. Gracias a estos avances, han mejorado, los métodos de fabricación de nanoestructuras controladas tanto en forma como en tamaño y su geometría, con el fin de adaptarlas a diferentes aplicaciones. La aplicación de nanoestructuras de metales nobles en dispositivos plasmónicos, se ha explotado con éxito en reacciones catalíticas y fotocatalíticas [2], debido a su rendimiento. Sin embargo, el uso de nanoestructuras desnudas de metales nobles en catálisis o fotocatalisis ha sido limitado [9,10].

Las aplicaciones más prometedoras de las nanoestructuras de metales nobles desnudas, han sido la biodetección basada en la dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS) o la respuesta electroquímica [3], bio-remediación [4] y para la degradación catalítica de contaminantes orgánicos [5].

La utilización de nanopartículas de metales nobles (NMNPs) en dispositivos de detección óptica y en reacciones fotocatalíticas, se basa en sus características plasmónicas típicas que se definen por la naturaleza (posición) y la resistencia (intensidad) de la superficie localizada. resonancias plasmónicas (SPR). Por otro lado, la utilización de NPs de metales nobles en catálisis (química y electroquímica) se basa en la distribución electrónica de carga en sus superficies. Las características de los NPs antes mencionadas, dependen de su tamaño, forma y composición; por esta razón la fabricación de NP de metales nobles controlados es de gran interés tecnológico.

La mayoría de los métodos químicos utilizan reactivos tóxicos y costosos como solventes y tensoactivos poliméricos orgánicos [6]. En los procesos de síntesis química, los parámetros de síntesis afectan la forma y el tamaño de los NPs metálicos. Algunos de ellos se han correlacionado con una certeza razonable, los mecanismos exactos involucrados en el ajuste de tamaño de los NPs de metales nobles aún son inciertos [7].

Murphy et al. [7] prepararon nanopartículas de oro monodispersadas (AuNPs) en un rango de tamaño de 5–40 nm mediante el enfoque de crecimiento sembrado.

Bastús et al. demostraron la fabricación de AuNPs cuasi esféricos monodispersos de diferentes tamaños de hasta ~200 nm de diámetro [8], a través de la técnica de reducción de citrato, siguiendo una estrategia de crecimiento de granos controlados cinéticamente. El proceso de síntesis típico implica la preparación de pequeños grupos de Au o granos y su crecimiento sucesivo en diferentes condiciones de reacción, que depende de la naturaleza del disolvente que contiene la sal de Au, la naturaleza del reductor y el agente estabilizante.

El método de Turkevich, es uno de los más utilizados para la síntesis de AuNPs y consiste en la adición de borohidruro (NaBH_4) y agua, cuya disolución actúa como agente reductor y estabilizador [9].

Por otro lado, los NPs de metales nobles también se han sintetizado utilizando extractos biológicos [10]. Si bien la mayoría de las técnicas de biosíntesis están a la zaga de las técnicas populares de reducción química para controlar el tamaño y la dispersión del tamaño de los NPs metálicos, son ambientalmente benignas, rentables y escalables.

La utilidad de los NP de metales nobles, se ve afectada por sus características superficiales, tales como la forma, el tamaño y la dispersión. Este tipo de características surgen de las técnicas de fabricación.

Además, las nanopartículas metálicas auto-ensambladas (SA) con funciones ópticas de detección–y de detecciones únicas, se han utilizado en electrónica, biomedicina y catálisis [11]. Aunque es difícil desarrollar enfoques simples y sostenibles para la síntesis de nanoestructuras SA, algunos grupos han demostrado la fabricación de superestructuras bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) [12], como nanocables (*nano wires*) y tubos [13], nano-varillas [14] y estructuras núcleo-concha [15]. Mientras que las nanopartículas de Pt y sus aleaciones bimetálicas,

apoyadas en nanotubos de carbono y óxidos metálicos (SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3), se han utilizado en catálisis, baterías, celdas de combustible y electrodos de difusión de gas [16]. Las nanoestructuras de Pt ensambladas (nanocubos, cuboctaédricos, octaédricos) han sido probadas como electrocatalizadores eficientes para la oxidación de metanol y etanol, adsorción y desorción de hidrógeno, hidrogenación de etileno, benceno y p-nitrofenol [16].

En general, La síntesis química utiliza productos químicos tóxicos y altas temperaturas [17], lo que los hace ineficientes e insostenibles. Por esta razón se ha dedicado al desarrollo de métodos novedosos, rentables, simples y biocompatibles para la síntesis de nanopartículas de platino auto-ensambladas y reutilizables. Yong shin et al. (2009), [18], implementaron la síntesis verde y la caracterización de nanopartículas de Pt auto-ensambladas para formar nanocables en una solución acuosa de glucosa a pH 8.0 usando tratamiento hidrotérmico a 100 °C.

Por otro lado, Stefanos et al. [19] informaron sobre la síntesis química de nano flores de Pt hidrofílicas, para su aplicación como catalizador reutilizable y el rendimiento se verificó hacia la reducción de 4-NP. Qianli et al., [20], fabricaron un nano catalizador Pt reutilizable mesoporoso y compatible con CeO_2 y demostraron su eficacia para la reducción de 4-NP. Jyun-Guo et al. [21] sintetizaron nanopartículas de (PtNPs) estabilizadas con policloruro de dialildimetilamonio (PDDA) poli (cloruro de dialildimetilamonio) [PDDA] para la reducción eficiente de 4-NP. Yunus y Col. [22], informaron sobre las nanopartículas de Pt / Rh altamente eficientes y reutilizables confinadas en estructuras de capas de óxido de grafeno para la eliminación de azul de metileno de soluciones acuosas. Hakan et al. [23] fabricaron nanocompuestos monodispersos de Pt con carbón activado reutilizable empleado como adsorbente para la eliminación de azul de metileno de soluciones acuosas. Lingyun y Col. [24], utilizaron nanopartículas de CuFe_2O_4 mono dispersas para la degradación selectiva de azul de metileno a partir de soluciones acuosas

mixtas de colorantes orgánicos. Yang et al. [25] informaron compuestos modulares de hidróxido doble en capas de polioxometalato para la degradación catalítica de una mezcla de rodamina B, azul de metileno y cristal violeta.

Mientras que los NPs de Pt de menor tamaño manifiestan una mayor eficiencia catalítica, [26] debido a su área y alta energía superficial, tienden a agregarse, y disminuye significativamente su eficiencia de reducción de contaminantes orgánicos [27]. Por otro lado, las NP de menor tamaño son difíciles de separar de las soluciones de reacción catalítica. Para superar estas limitaciones, con frecuencia las NMNPs se ensamblan sobre una superficie de sustratos sólidos (por ejemplo, polímeros orgánicos, óxidos metálicos, arcillas, zeolitas y carbonos) [28]. También se han realizado importantes esfuerzos para diseñar NMNPs ensamblados sobre soportes de SiO₂ para catálisis [28].

El uso de partículas de SiO₂ tiene varias ventajas; estas pueden facilitar la difusión y el transporte de moléculas y iones contaminantes orgánicos gracias a su área de superficial, compuesta de micro, meso y macro poros. Además, su morfología integrada no sólo ofrece una reducción efectiva de contaminantes con una opción de reciclaje, sino que también ayuda a minimizar los riesgos ambientales potenciales causados por la liberación accidental (lixiviación) de los materiales de soporte, como ocurre en el caso de los nano tubos de carbono (CNT) y los soportes de grafeno [29]. Estas estructuras 3D son altamente estables, lo que puede funcionar en un amplio rango de temperatura [30] y en condiciones ácidas severas [31].

Por otro lado, el 4-nitrofenol (4-NP) es uno de los compuestos orgánicos más populares utilizados en la producción de pesticidas, cuyo uso, genera problemas adversos ambientales y sociales [32]. El uso de 4-aminofenol (4-AP) es un importante en la industria farmacéutica (producción de analgésicos y antipiréticos)

y para la inhibición de la corrosión [33] La reducción de 4-NP sobre NMNPs en presencia de NaBH_4 es una reacción de sonda ecológica para producir 4-AP [34].

Recientemente Das et al. [34] han informado de la fabricación de nanocompuestos magnéticos decorados con plata ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PPy-MAA} / \text{Ag}$) como catalizador reutilizable para la reducción de 4-NP en condiciones ambientales con una velocidad de pseudo de primer orden constante $0.5\text{-}14.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Aunque el proceso de síntesis adaptado por ellos fue un poco más costoso, los nanocompuestos revelaron un buen rendimiento en la reducción de 4-NP, con constantes de velocidad que varían entre 0.6×10^{-2} y $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

La presencia en exceso de iones de metales pesados en el agua, es un problema grave para el medio ambiente y la sociedad, debido a su consumo, provocando graves problemas a la salud. Los iones de metales pesados, encontrados en el agua son: Fe (II) / Fe (III), Hg (II), As (III), Ni (II), Pb (II), Cu (II), etc. Cabe mencionar, que algunos de estos compuestos se encuentran presentes en la corteza terrestre [35] y otros provienen de fuentes artificiales, como la agricultura, industria y minería; las cuales son la principal fuente de contaminación de aguas superficiales y subterráneas [35].

El mercurio (II) y el hierro (III) son iones tóxicos y se encuentran en el grupo de metales pesados y su ingesta excesiva causa serios problemas de salud (problemas del sistema nervioso, cáncer de piel, enfermedad renal, etc.). El límite permisible de Mercurio y Hierro presente en el agua es de 4 nM y $0.7 \mu\text{M}$ respectivamente [36]. Como tal, el monitoreo de iones de metales pesados en agua contaminada se ha convertido en un desafío entre la comunidad científica. Para detectar iones de metales pesados en agua contaminada, existen muchas técnicas convencionales pero costosas, complicadas y que requieren mucho tiempo [37] como la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente, la espectrometría de fluorescencia atómica, la espectrometría de absorción atómica, etc.

Capítulo II

Propiedades del Nanopartículas de Oro y platino

2.1 Propiedades de Nanopartículas de oro:

Durante siglos, el oro ha cautivado a la humanidad y ha sido considerado como un metal precioso. Los informes indican que las nanopartículas de oro coloidales han sido utilizadas durante siglos por los artistas por sus colores vibrantes, que se producen por su interacción con la luz visible. Sin embargo, solo en la década de 1850 los científicos comenzaron a estudiar sus propiedades con más detalle.

El oro es un bloque D, elemento del período 6. Es un metal blando que a menudo se alea para darle más resistencia. Es un buen conductor de calor y electricidad. Es un buen reflector de infrarrojos y es químicamente inerte.

La química de superficie versátil de las nanopartículas de oro les permite recubrirse con pequeñas moléculas, polímeros y moléculas de reconocimiento biológico, ampliando así su rango de aplicación. La morfología de las nanopartículas de oro es esférica, y aparecen como un polvo marrón.

2.1.1 Propiedades químicas

Las propiedades químicas de las nanopartículas de oro se resumen en la siguiente tabla.

Símbolo químico	Au
Grupo	11
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹

2.1.2 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de las nanopartículas de oro se dan en la siguiente tabla.

Propiedades	Métrica	Imperial
Densidad	19.30 g/cm ³	0.697 lb/in ³
Masa molar	196.97/mol	

2.1.3 Propiedades termales

Las propiedades térmicas de las nanopartículas de oro se proporcionan en la tabla a continuación.

Propiedades	Métrica	Imperial
Punto de fusión	1064 °C	1947 °F
Punto de ebullición	2807C	5084F

2.1.4 Propiedades ópticas y electrónicas de nanopartículas de oro

La interacción de las nanopartículas de oro con la luz está fuertemente determinada por su entorno, tamaño y dimensiones físicas. Los campos eléctricos oscilantes de un rayo de luz que se propaga cerca de una nanopartícula coloidal interactúan con los electrones libres causando una oscilación concertada de carga de electrones que está en resonancia con la frecuencia de la luz visible. Estas oscilaciones resonantes se conocen como plasmones superficiales. Para nanopartículas de oro monodispersos pequeñas (~30 nm), el fenómeno de resonancia del plasmón superficial causa una absorción de luz en la porción verde-azul del espectro (~450 nm) mientras se refleja la luz roja (~700 nm), produciendo un color rojo intenso. A medida que aumenta el tamaño de partícula, la longitud de onda de la absorción

relacionada con la resonancia del plasmón superficial cambia a longitudes de onda más largas y rojas. Luego se absorbe la luz roja y se refleja la luz azul, produciendo soluciones con un color azul pálido o púrpura (Figura 1). A medida que el tamaño de partícula continúa aumentando hacia el límite de volumen, las longitudes de onda de resonancia del plasmón superficial se mueven hacia la porción IR del espectro y la mayoría de las longitudes de onda visibles se reflejan, dando a las nanopartículas un color claro o translúcido. La resonancia del plasmón superficial se puede ajustar variando el tamaño o la forma de las nanopartículas, lo que da lugar a partículas con propiedades ópticas adaptadas para diferentes aplicaciones.



Figura 1. Colores de nanopartículas de oro monodispersos de varios tamaños.

Este fenómeno también se ve cuando se agrega un exceso de sal a la solución de oro. La carga superficial de la nanopartícula de oro se vuelve neutral, haciendo que las nanopartículas se agreguen. Como resultado, el color de la solución cambia de rojo a azul. Para minimizar la agregación, la química de superficie versátil de las nanopartículas de oro les permite recubrirse con polímeros, moléculas pequeñas y moléculas de reconocimiento biológico. Esta modificación de la superficie permite que las nanopartículas de oro se utilicen ampliamente en aplicaciones químicas, biológicas, de ingeniería y médicas.

2.2 Propiedades de Nanopartículas de platino

Las nanopartículas son herramientas científicas importantes que se están explorando en diversos campos tecnológicos y farmacológicos. Son un enlace entre materiales más grandes y estructuras moleculares o atómicas. Son únicos debido a su gran superficie.

El platino es uno de los metales más raros y caros. Tiene alta resistencia a la corrosión y numerosas aplicaciones catalíticas, incluidos convertidores catalíticos para automóviles y catalizadores de craqueo petroquímico.

Las nanopartículas de platino generalmente se usan en forma de coloide o suspensión en un fluido. Son objeto de una extensa investigación debido a sus propiedades antioxidantes.

2.2.1 Propiedades químicas

Las propiedades químicas de las nanopartículas de platino se resumen en la siguiente tabla.

Símbolo químico	Pt
Grupo	10
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹

2.2.2 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de las nanopartículas de platino se dan en la siguiente tabla.

Propiedades	Métrica
Masa molar	195.08/mol

2.2.3 Propiedades termales

Las propiedades térmicas de las nanopartículas de platino se proporcionan en la tabla a continuación.

Propiedades	Métrica	Imperial
Punto de fusión	1772 °C	3222 °F
Punto de ebullición	3827 °C	6921 F

2.2.4 Aplicaciones

Las áreas de aplicaciones clave de las nanopartículas de platino se enumeran a continuación:

Electro-catalizadores y convertidores catalíticos, Nano polvos magnéticos, Membranas poliméricas, Terapia contra el cáncer, Revestimientos, plásticos, nano fibras y textiles.

Capítulo III

Crecimiento de las nano/micro estructuras de oro/platino y técnicas de caracterización utilizadas

Ácido cloroaúrico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99.9%), citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Sigma Aldrich, 99.0%), ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 99.9%), azul de metileno (MB, 99%), borohidruro de sodio (NaBH_4 , Sigma Aldrich, 98%), sílice (Sigma Aldrich, 99.9%), 4-nitrofenol (4-NP, Sigma Aldrich, 99.5%), cloruro de mercurio, cloruro de hierro, sulfuro de hierro, cloruro de cobre, sulfuro de cobre, arsénico, sulfuro de níquel y cloruro de cobalto, y las soluciones buffer (Sigma Aldrich) utilizadas en este trabajo fueron de grado analítico. Se recolectaron semillas Arábica de café verde (CAF) y semillas de aguacate (Av) del mercado local de la ciudad de Cuernavaca, estado de Morelos, México. Se utilizó agua doblemente destilada durante todo el proceso de síntesis. La cáscara de arroz y de cola de caballo gigante mexicana (*Equisetum myriohaetum*) [33] se obtuvieron del estado de Morelos, México, mientras que la sílice porosa biogénica comercial (*Concretio silicea bambuseae* o "bamboo") se adquirió de Bristol Botanicals Ltd, Reino Unido, y (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) y el hidróxido de amonio (solución acuosa, 28%) se compraron a Sigma-Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron.

3.1 Síntesis de nanopartículas de oro utilizando extracto de semilla *Coffea Arábica* (SCA)

Para la preparación del extracto de semilla de café, las semillas de *Coffea Arábica* se secaron y almacenaron en condiciones ambientales. Se mezclaron 50 mg de polvo seco finamente molido en 100 ml de agua desionizada y se mantuvieron en un baño de agua a temperatura controlada a $\sim 85 \pm 5$ ° C durante 25 min. Luego, el extracto se filtró usando papel de filtro de celulosa. El pH natural del extracto de fruta de *Coffea Arábica* es ~ 6.3 , sin contribución de ningún reactivo químico. Se

añadió $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20 ml; 4 mM) a 100 ml de extracto recién preparado con una proporción de 1:5. La formación gradual de AuNPs se observó mediante el cambio visual del color de amarillo claro a violeta, lo que fue confirmado por el espectrofotómetro de doble haz visible por UV Perkin-Elmer Lambda 950.

3.2 Preparación de AuNPs verdes a diferentes pH (GAuNPs)

Se añadió un cierto volumen de solución de iones de oro ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 10 mM) al extracto CAF recién preparado y mantenido con pH en una relación volumétrica 1:5 y se mantuvo bajo agitación magnética durante aproximadamente 60 min. La reducción gradual de los iones Au y la formación de AuNPs se podían percibir visualmente a través del cambio gradual de color de la mezcla de reacción, que pasó de amarillo claro a violeta intenso. La formación de AuNPs se confirmó aún más por espectrofotometría UV-vis. Para la fabricación de nanopartículas de Au de diferentes tamaños, se repitió el mismo procedimiento, solo variando el pH del extracto de CAF mediante la adición de soluciones *buffer* de diferentes valores de pH.

3.3 Preparación de nanopartículas de Au por método químico (CAuNPs) utilizando diferentes pH

La técnica de reducción de citrato de sodio propuesta por Turkevich [23] se utilizó para fabricar nanopartículas de Au químicamente. En resumen, se preparó una solución acuosa de iones de oro disolviendo 19.725 mg de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de agua doblemente destilada. La solución se calentó hasta su temperatura de ebullición (alrededor de 97°C) en un matraz de fondo redondo utilizando una manta de calefacción. Una vez que la solución comenzó a hervir, el recipiente se sacó de

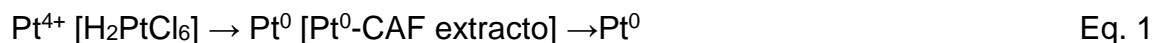
la manta y se le añadió rápidamente una solución de citrato de sodio (57.0 mg dispersados en 5 ml de agua) con agitación magnética. En aproximadamente 15 minutos, el color de la solución cambió de amarillo claro a violeta, lo que reveló la formación de nanopartículas de oro. El efecto del pH sobre el tamaño de los CAuNPs se estudió ajustando el pH de la mezcla de reacción (pH 5, 7, 9 y 11) mediante soluciones *buffer*.

3.4 Preparación de superestructuras de platino auto ensambladas

La semilla *Coffea Arábica*, recolectados en el mercado local, se secaron, se molieron hasta obtener un polvo fino y se almacenaron en condiciones ambientales. Para la preparación del extracto de semilla *Coffea Arábica*, se mezclaron 0.6 g de polvo de CAS finamente molido con 50 ml de agua destilada y se mantuvo a ~85 °C durante 35 min. El extracto se filtró usando un papel de filtro de nitrato de celulosa de 0.22 μm . Se encontró que el pH natural del extracto de CAS obtenido era ~6.0.

Se añadió una solución acuosa de iones de platino (0.01 M H_2PtCl_6) a 25 ml de extracto CAS en una relación volumétrica 1:5 bajo agitación magnética constante. En aproximadamente 30 minutos, el color de la solución cambió de marrón a negro, lo que indica la reducción de iones de Pt y la formación de nanoestructuras/microestructuras de Pt. Las nanoestructuras/microestructuras de Pt formadas se separaron y lavaron 2-3 veces por centrifugación y se volvieron a dispersar en agua DD para su caracterización.

La formación de nanopartículas de Pt a partir de la reducción gradual de la sal de platino (H_2PtCl_6) por extracto CAS puede representarse de la siguiente manera:



3.5 Preparación de AuNPs con diferentes pH utilizando extracto de semilla de aguacate

Las semillas de aguacate, recolectadas en el mercado local, se molieron en polvo fino y se almacenaron en condiciones inertes. Para la preparación del extracto de aguacate, se tomó 1.0 g de su polvo finamente molido en un vaso de precipitados que contenía 100 ml de agua destilada y se mantuvo en un manto calefactor a temperatura controlada a 70° C durante 40 min. Luego, el extracto se filtró usando un papel de filtro de nitrato de celulosa.

Los parámetros de reacción que incluyen las condiciones de reacción, la concentración de HAuCl_4 , la relación volumétrica del extracto de las semillas y el pH se han tenido en cuenta para determinar las diferentes posibilidades para la preparación eficiente de AuNPs. Se añadió un cierto volumen de solución de iones de oro ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 1 mM) al extracto de aguacate recién preparado en una relación volumétrica 1: 2 y se mantuvo en condiciones ambientales durante aproximadamente 28 minutos. La reducción gradual de los iones Au y la formación de AuNPs se podían percibir visualmente a través del cambio gradual de color de la mezcla de reacción, que pasó de amarillo pálido a rojo rubí. La formación de AuNPs se confirmó por espectrometría de absorción. Para la fabricación de AuNPs de diferentes tamaños, se repitió el mismo procedimiento, solo variando el pH del extracto de semilla de aguacate agregando soluciones tampón para mantener varios valores de pH.

3.6 Fabricación de estructuras híbridas 3D de nanopartículas de platino-sílice biogénica porosa:

3.6.1 Preparación de sustratos de sílice biogénica porosa 3D de *Equisetum myriohaetum*

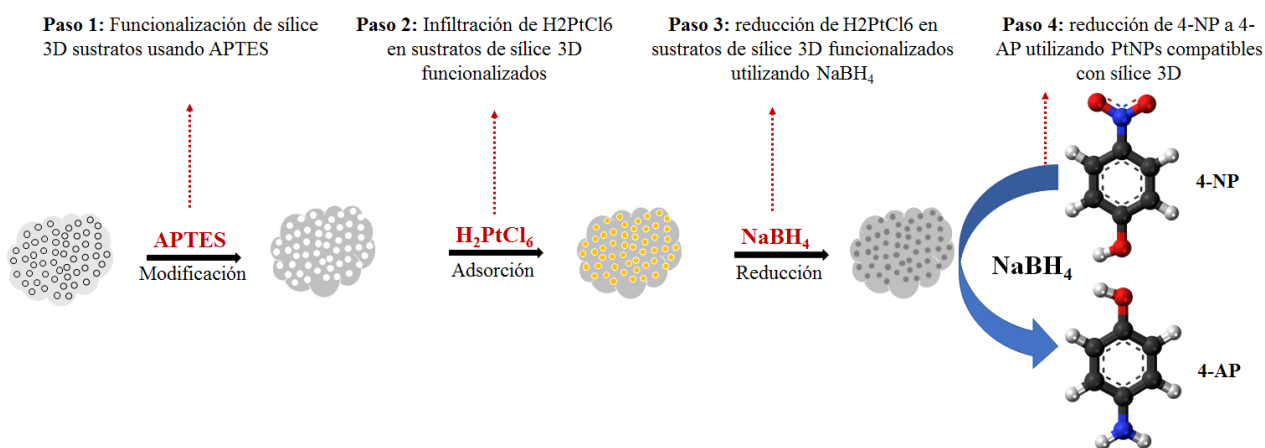
El procedimiento de síntesis y las características de la sílice biogénica 3D extraída de *Equisetum myriohaetum*. El material vegetal (*Equisetum myriohaetum*) se separó en tallos y se secó en un horno a 50 °C antes en HNO₃/H₂SO₄ concentrado (4:1), donde se procesaron 25 g de material de partida seco con 1.0 l de ácido. La mezcla se agitó y se dejó en una campana extractora hasta que se obtuvo un precipitado blanco y cesó la liberación de óxidos de nitrógeno (generalmente alrededor de 48 h). Luego, el precipitado se separó y se lavó con grandes cantidades de agua desionizada hasta que el valor de pH del sobrenadante alcanzó 5.0. La muestra se liofilizó antes del tratamiento térmico en aire a 650 °C durante 5 h, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se siguió el mismo protocolo para extraer la sílice de la cáscara de arroz. Las partículas de sílice porosas preparadas a partir de fuentes de cáscara de arroz y *Equisetum myriohaetum* se designaron como RHSiOx y EMSiOx, respectivamente. Por otro lado, la sílice biogénica comercial extraída de la planta de bambú fue designada como BBSiOx.

3.6.2 Funcionalización de sustratos de sílice 3D utilizando APTES

Las muestras BBSiOx, RHSiOx y EMSiOx se funcionalizaron con APTES utilizando el método descrito por Li *et al.* [35] con algunas modificaciones, para obtener sustratos de sílice recubiertos de grupos amino. Normalmente, se añadieron 1 ml de APTES y 0.10 g de sílice en 10 ml de etanol. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 8 h. Los sustratos de sílice 3D modificados con APTES resultantes se separaron por centrifugación a 7500 rpm, se lavaron varias veces con etanol y luego se volvieron a dispersar en 9 ml de agua desionizada.

3.6.3 El crecimiento de Pt NPs sobre sustratos de sílice biogénica

Se añadieron aproximadamente 50 ml de una solución etanólica de H_2PtCl_6 (10 mM) a 0.10 g de sustratos 3D BBSiOx , RHSiOx o EMSiOx modificados en la superficie con agitación magnética vigorosa. En 30 s, el color de la mezcla de reacción cambió de blanco a amarillo oscuro, lo que indica la impregnación de la sal de platino en los poros de partículas de sílice biogénica. Después de 6 h de agitación magnética en condiciones ambientales, las muestras se separaron de la mezcla de reacción mediante centrifugación a 7500 rpm para eliminar el exceso de iones de PtCl_6^{2-} y luego se volvieron a dispersar en 1 ml de agua desionizada. Se añadieron aproximadamente 50 μl de solución etanólica de NaBH_4 (40 mg/ml) a cada una de las dispersiones anteriores bajo agitación vigorosa para reducir los iones PtCl_6^{2-} y la formación de pequeñas nanopartículas (NPs) de Pt sobre los sustratos de sílice 3D. Finalmente, los sustratos de sílice 3D con Pt NPs incorporadas se separaron mediante centrifugación a 7500 rpm. Los sustratos de sílice biogénica EMB, sílice de cáscara de arroz y sílice de bambú incorporados a Pt NP sintetizados se designaron como Pt-EMSiOx, Pt-RHSiOx y Pt-BBSiOx, respectivamente (Esquema 2).



Esquema 1. Representación esquemática del proceso involucrado en la preparación de Pt NP sobre sustratos de sílice biogénica meso porosa 3D.

3.7 Pruebas catalíticas

3.7.1 Nanopartículas de oro utilizando extracto de semilla *Coffea Arábica* para reducción de 4-nitrofenol (4-NP)

Para confirmar la eficiencia catalítica, se estudió la reducción de 4-nitrofenol (4-NP) (con NaBH_4) usando nanopartículas de Au como catalizador, como reacción modelo. La actividad catalítica de las nanopartículas de Au (catalizador) se realizó al reducir 4-NP a 4-aminofenol (4-AP) en presencia de NaBH_4 . La reducción de 4-NP fue monitoreada y registrada usando un espectrofotómetro de absorción en intervalos de tiempo regulares. El estudio cinético se determinó midiendo el cambio en función del tiempo de la banda de absorción en 400 nm.

3.7.2 AuNPs sintetizadas por métodos verde y químico con diferentes pH para reducción de 4-nitrofenol (4-NP)

Para estudiar la actividad catalítica de las nanopartículas de Au fabricadas a través de la biosíntesis y la reducción química para determinar la reducción de 4-nitrofenol (4-NP, un colorante industrial común contaminante del agua) en presencia de borohidruro de sodio (NaBH_4), primero se preparó una solución acuosa de 4-NP de concentración 0.1 M, y la intensidad de la banda de absorción principal de 4-NP que apareció alrededor de 317 nm fue monitoreada en su espectro de absorción óptica. La cinética de la reducción de 4-NP por el NaBH_4 añadido, tanto en presencia como en ausencia de AuNPs, tanto biosintetizadas como sintetizadas

químicamente, se estudió monitorizando la evolución temporal de la intensidad de las bandas de absorción características de 4-NP e iones 4-nitrofenolato (alrededor de 400 nm) en la mezcla de reacción, junto con un cambio visual de color durante las reacciones. Se observó que, en las condiciones experimentales utilizadas, no es posible una reducción completa de 4-NP únicamente por las nanopartículas de NaBH_4 o Au.

3.7.3 Superestructuras de platino auto ensambladas para conversión catalítica de contaminantes orgánicos industriales

Se estudió la actividad catalítica de las superestructuras de Pt fabricadas (nanopartículas de Pt auto ensambladas, SA-PtNP) en la degradación de contaminantes industriales en sistemas acuosos, con NaBH_4 como agente reductor, sobre contaminantes orgánicos típicos 4-nitrofenol (4-NP) y metileno azul (MB), tanto individualmente como en forma de mezcla (4-NP + MB). Bajo las condiciones experimentales utilizadas, no se observó una reducción completa de los contaminantes orgánicos (4-NP y MB) mediante la simple adición de NaBH_4 o SA-PtNPs individualmente.

Para las pruebas catalíticas, se prepararon soluciones acuosas 1 mM de 4-NP y MB disolviendo 0.278 mg y 0.639 mg de los precursores correspondientes en 2 ml de agua DD, respectivamente. Luego se añadieron 0.76 mg de NaBH_4 a 2 ml de la solución de colorante (0.1 M). Después de aproximadamente 10 minutos, se añadieron a la mezcla 10 μl de SA-PtNPs (solución madre con 8 mg/ml). Además del cambio visual de color (de amarillo pálido a amarillo oscuro seguido de un cambio completo a solución transparente), la degradación de 4-NP fue seguida por el monitoreo de las intensidades de las bandas de absorción características asociadas a 4-NP e iones de 4-nitrofenolato (forma intermedia de 4-NP) (alrededor de 400 nm; color: amarillo oscuro). Para MB,

además del cambio de color visual de azul a transparente, se monitoreó la disminución en las bandas de absorción principales ubicadas alrededor de 295 y 662 nm.

Eficiencia catalítica de SA-PtNP en la degradación de colorantes en estado adsorbido

Para evaluar la eficiencia catalítica de SA-PtNP en la degradación de MB en estado adsorbido, se adsorbieron 2 ml de MB 1 mM (igual que las pruebas realizadas en forma líquida) en 30 mg de sílice. Para la degradación mixta de NP y MB en forma adsorbida, la misma cantidad y concentración (como las muestras líquidas mencionadas anteriormente) de NP y MB se vertieron en 30 mg de sílice y se secaron en condiciones ambientales.

Reutilización de los catalizadores de la superestructura de platino (SA-PtNP)

La reutilización de los catalizadores de la superestructura de platino (SA-PtNP) en la degradación de colorantes catiónicos se probó cubriéndolos de las mezclas de reacción mediante centrifugación al final de cada ciclo, lavando con etanol (96%) y dos veces con agua DD. Los SA-PtNP extraídos se volvieron a dispersar en agua DD (0.8 mg / 100 µl) y se utilizaron en una solución de reacción nueva. Después de cada ciclo de reacción, la solución sobrenadante, que queda después de la extracción de las partículas, se caracterizó para evaluar la eficiencia de degradación del catalizador. Las pruebas de reutilización se realizaron durante 5 ciclos.

3.7.4 AuNPs a diferentes pH usando extracto de semilla de aguacate. Reducción / degradación de contaminantes orgánicos y colorantes

Los Av-AuNPs preparados se probaron adicionalmente para la reducción / degradación catalítica de contaminantes orgánicos industriales (COI) en presencia de NaBH_4 . Como primer paso (reacción de control), los COI (1 mM) y el agente reductor NaBH_4 (10 mM) se mezclaron en ausencia de catalizador y la solución se dejó en observación durante mucho tiempo. Para la reducción catalítica de los COI, se agregaron Av-AuNPs (30 $\mu\text{g/ml}$) a una solución similar que contiene una forma intermedia de COI. La degradación catalítica de los COI se controló registrando espectros de absorción a intervalos de tiempo regulares.

3.7.5 Rendimiento catalítico en la degradación 4-nitrofenol

Se llevaron a cabo series separadas de experimentos con 0.24 mg de cada catalizador, es decir, Pt-BBSiOx, Pt-RHSiOx y Pt-EMSiOx. Primero, cada uno de los catalizadores híbridos se dispersó en 30 ml de agua DI y se prepararon por separado 30 ml de solución acuosa de 4-NP (1 mM). Posteriormente, se transfirieron 2.5 ml de cada una de las soluciones anteriores a un micro tubo (marca Eppendorf). A continuación, se agregaron aproximadamente 300 μl de una solución de NaBH_4 recién preparada (0.1 M) a la mezcla anterior. El proceso de degradación de 4-NP en la mezcla de reacción se siguió monitoreando el cambio en los espectros de absorción óptica de la solución en el rango espectral de 314 a 400 nm. Para eso, a diferentes intervalos de tiempo, se retiraron aproximadamente 4 ml de alícuota de la mezcla y se filtraron con una jeringa reutilizable (z268410) equipada con un filtro de membrana de nitrocelulosa de 0.22 μm de tamaño de poro. Se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm x 1 cm x 5 cm de tamaño para las mediciones de absorbancia. Para investigar la reutilización de los catalizadores híbridos fabricados, el procedimiento indicado anteriormente se repitió después de recoger el catalizador después de la reducción completa de 4-NP en su ciclo anterior. La cantidad de

catalizador, la concentración y el volumen de las soluciones de 4-NP y NaBH₄ utilizadas para las pruebas de reciclabilidad también se mantuvieron iguales. Todas las pruebas catalíticas se realizaron a temperatura ambiente, sin agitar la mezcla de reacción. Como referencia, la reducción de 4-NP también se estudió únicamente sobre sustratos de sílice biogénica 3D sin agregar solución de NaBH₄ y sobre sustratos de sílice biogénica incorporados en Pt NP sin agregar solución de NaBH₄. Se observó que la degradación completa de 4-NP no era posible en ausencia de NaBH₄ o del catalizador híbrido.

3.8 Detección de iones metálicos

La banda de absorción principal de Av-AuNPs preparadas (alrededor de 519 nm) en condiciones ambientales, se monitoreó para la detección óptica basada en absorbancia de Hg (II) y Fe (III). Se observó que, bajo las condiciones experimentales utilizadas, la detección de iones Hg (II) y Fe (III) individualmente a través de AuNPs, no es posible. La detección de Hg (II)/Fe (III) mediante la posterior adición de Fe (III)/Hg (II) en AuNPs se estudió monitoreando la evolución temporal de la intensidad de las bandas de absorción características de AuNPs en la mezcla de reacción, junto con un corrimiento azul del correspondiente plasmón de resonancia superficial (SPR, *surface plasmon resonance*) observable durante el experimento.

3.9 Técnicas de caracterización utilizadas

3.9.1 Difracción de rayos-X (XRD):

En 1913, los físicos ingleses W.H. Bragg (padre) y su hijo Sir W.L. Bragg desarrollaron una relación para explicar por qué la clivado las caras de los cristales

parecen reflejar rayos de rayos-X en ciertos ángulos de incidencia (θ). La variable d es la distancia entre atómicas capas en un cristal, y la variable λ es la longitud de onda del rayo incidente de rayos-X; n es un entero. Esta observación es un ejemplo de interferencia de ondas de rayos-X (*Roentgenstrahlinterferenzen*), comúnmente conocida como rayos X difracción (XRD), y fue evidencia directa de la atómica periódica estructura de cristales postulada durante varios siglos.

Los Bragg fueron galardonados con el Premio Nobel en Física en 1915 por su trabajo en determinar estructuras cristalinas que comienzan con NaCl, ZnS y diamante. Aunque la ley de Bragg se usó para explicar el patrón de interferencia de rayos X dispersados por cristales, se ha desarrollado difracción para estudiar la estructura de todos los estados de la materia con cualquier haz, por ejemplo, iones, electrones, neutrones y protones, con una longitud de onda similar a la distancia entre las estructuras atómicas o moleculares de interés.

Los planos atómicos de un cristal provocan un rayo incidente de rayos-X interfieren entre sí cuando salen del cristal. El fenómeno es llamado difracción de rayos-X.

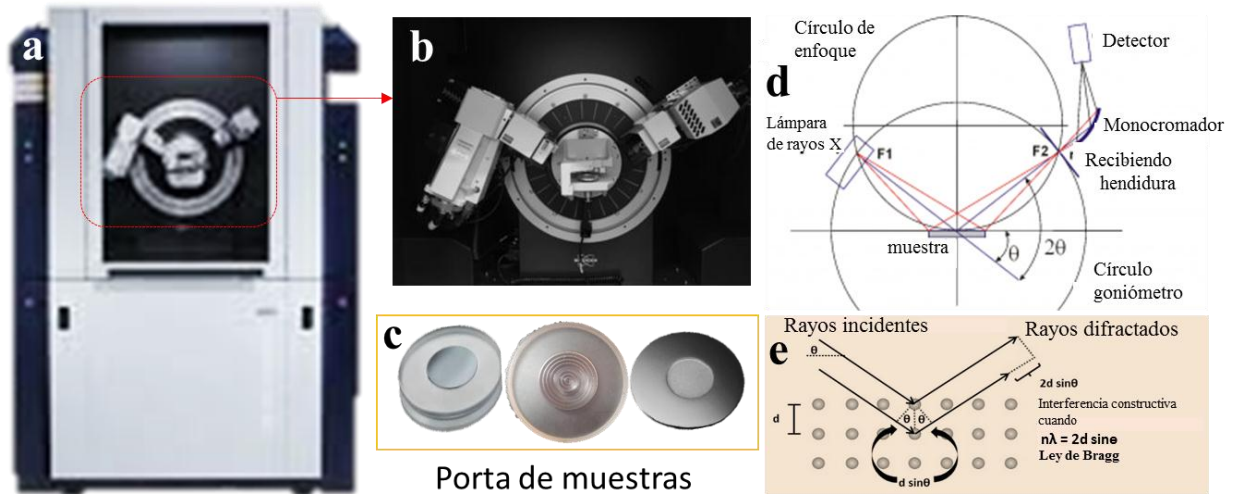
- Medir los espacios promedio entre capas o filas de átomos
- Determinar la orientación de un solo cristal o grano
- Encuentra la estructura cristalina de un desconocido material
- Mida el tamaño, la forma y el interior estrés de pequeñas regiones cristalinas

¿Cómo las ondas revelan la estructura atómica de los cristales?

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

La difracción ocurre solo cuando se cumple la condición de interacción constructiva (rayos-X 1 y 2) de planos con espaciado d .

El análisis de XRD de muestras de polvo se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance eco, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).



Esquema 2: imágenes fotográficas digital de la configuración de un instrumento de difracción de rayos-X, (b) goniómetro, (c) porta de muestras, (d) componentes principales del camino óptico de los rayos-X y (e) principio de Ley de Bragg.

3.9.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Historia de EM:

- 1873 - Hermann von Helmholtz y Ernst Abbe muestran que la longitud de onda de la luz afecta la resolución óptica
- 1924 - Louis de Broglie teorizó la dualidad onda / partícula de electrones
- 1926 - Hans Busch demostró que las lentes magnéticas pueden manipular el camino de los electrones de la misma manera que lentes ópticas con luz
- 1932 - Ernst Ruska y Max Knoll inventan el TEM
- 1937 - Manfred von Ardenne construye el primer SEM

- 1951 - Erwin Muller desarrolla el microscopio de emisión de campo para resolución atómica
- 1951 - Albert Claude et al publican la primera imagen TEM de una celda intacta
- 1934 - Ladsalus Marton publica la primera micrografía biológica EM

Para una historia detallada de EM, ver:

- Haguenu y col. (2003) Eventos clave en la historia de la microscopía electrónica.

Microscopía y microanálisis, 9 (2): 96-138.

- Masters, B (2009) Historia del microscopio electrónico en biología celular. ELS, Wiley.

Principios básicos:

Resolución

- ✚ La resolución es la distancia más pequeña a cuáles dos puntos vecinos pueden ser distinguido y depende de longitud de onda
- ✚ La longitud de onda de los electrones acelerados (6 pm) son varios órdenes de magnitud más corto que el de la luz (600 nm)

Características de los microscopios electrónicos

❖ El cañón de electrones

Consta de una fuente de electrones, un electrodo, un cilindro de Wenhelt y un ánodo. Las fuentes de electrones son típicamente de tungsteno (W) o hexaboruro de lantano (LaB₆) y pueden ser termoiónicas o de emisión de campo (FEG, *field emission gun*). Se pasa una corriente a través del filamento/cristal para calentarlo

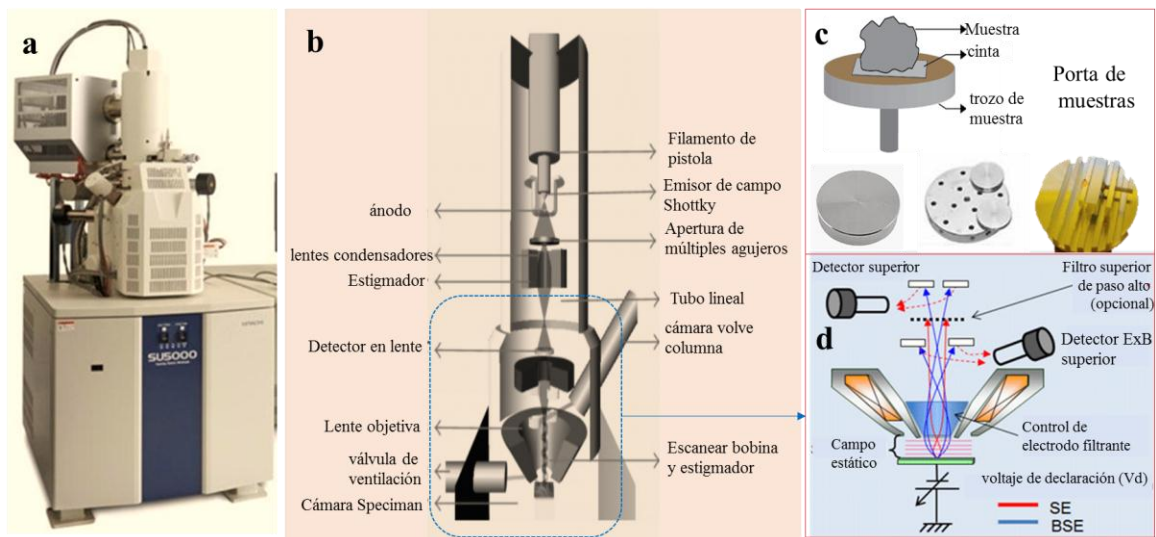
o, un campo se aplica a la punta, lo que resulta en la emisión de electrones desde la punta. La altura la diferencia de voltaje entre la tapa y el ánodo hace que los electrones se aceleren y formen un haz.

❖ Lentes de deflexión

Las lentes de deflexión en los EM son dispositivos electromagnéticos, que crean campos magnéticos circulares precisos, los que manipulan el haz de electrones de la misma manera que las lentes ópticas enfocan y direccionan la luz.

❖ Sistemas de vacío

Los EM tienen sistemas de bombeo elaborados para asegurar que el microscopio esté operado bajo alto vacío (10^{-4} Pa). Mantiene la integridad del electrón del haz y evita cualquier interacción con átomos de gas que hagan que el rayo se disperse. Evita el arco eléctrico entre el cátodo y tierra (y daño al filamento).



Esquema 3: Imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de microscopio electrónico de barrido, (b) principio de funcionamiento, (c) porta de muestras, y (d) electrones secundarios (SE, *secondary electrons*) y retro-dispersados (BSE, *backscattered electrons*).

3.9.3 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

- La resolución depende de varios factores, incluido el voltaje de aceleración, el tipo de fuente de electrones utilizada y cómo configura el microscopio
- El voltaje de aceleración (kV) suele ser de 80-300 kV para muestras biológicas.

Contraste

- ❖ El contraste se genera por diferencias de densidad dentro de la muestra.
- ❖ Las áreas más oscuras de la imagen son donde se han transmitido pocos electrones a través de la muestra, debido al grosor o al alto número atómico.

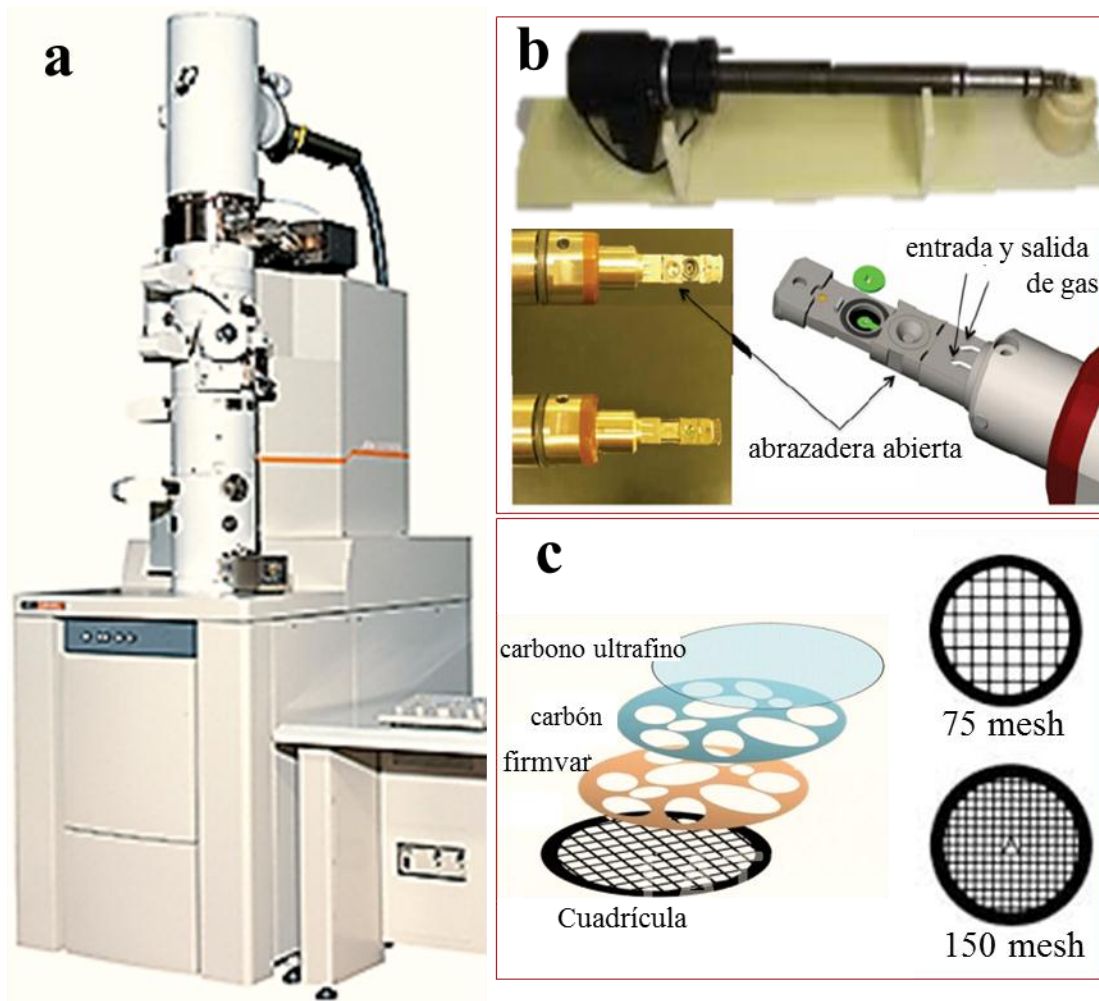
Detección de señal

- ❖ Los SE proporcionan información sobre la morfología y la topología de la superficie.
- ❖ Los SE son capturados por el detector Everhart-Thornley.

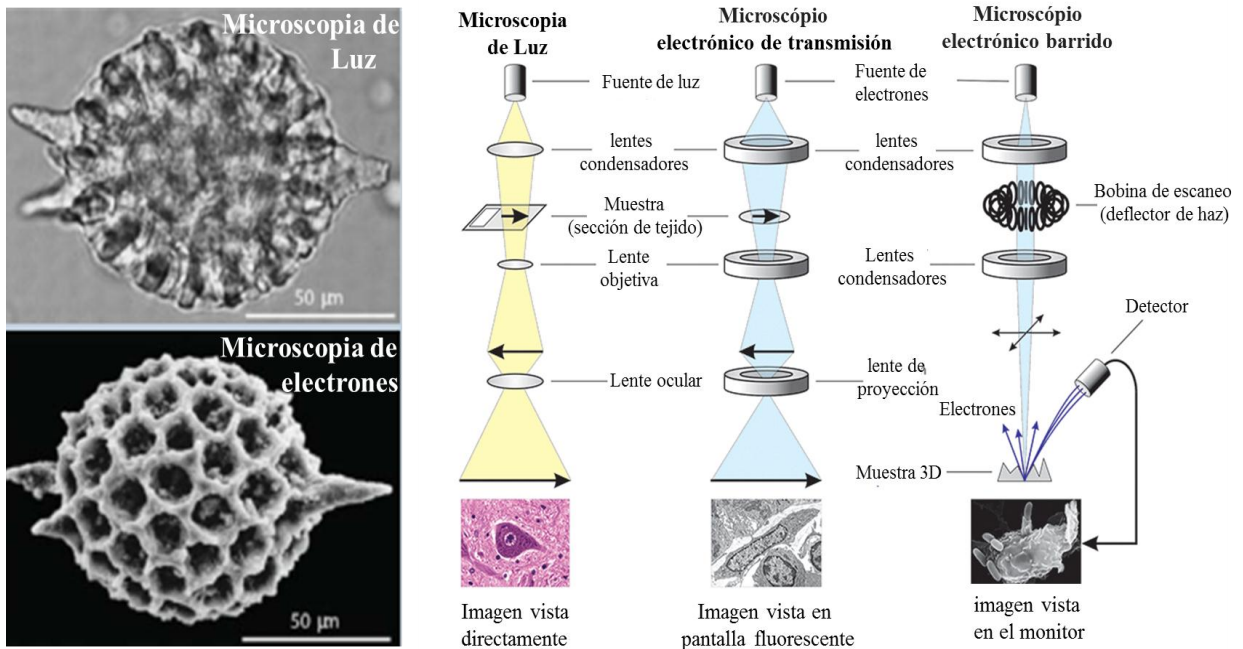
Voltaje de aceleración

- ❖ La resolución depende de varios factores, incluido el voltaje de aceleración, el tipo de fuente de electrones utilizada y cómo configura el microscopio y la exploración.

- ❖ El voltaje de aceleración (kV) es típicamente de 1-10 kV para muestras biológicas.



Esquema 4: imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de Microscopio electrónico de transmisión, (b) sección de material de resina delgada para ver la muestra, y (c) porta de muestras.



Esquema 5: imágenes de microscopia de luz y electrones, y (b) comparativo de principio de funcionamiento de microscopia de luz, microscopio electrónico de transmisión y microscopio electrónico barrido con componentes principales en línea de luz.

El tamaño, la morfología y el análisis elemental de los sustratos híbridos de nano y micro estructuras estudiaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Schottky Hitachi SU5000 equipado con sistema de espectroscopia de dispersión de energía (EDS, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) y un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL JEM 2100 funcionando a una tensión de aceleración de 200 kV.

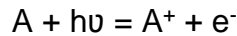
3.9.4 Espectroscopia de rayos-X de electrones fotogenerados (XPS):

Donde h - Constante de Planck (6.62×10^{-34} J s), ν - frecuencia (Hz) de la radiación.

- En la espectroscopía de fotoelectrones como XPS, Augur y UPS, el fotón. Las energías oscilan entre 20-1500 eV (incluso más en el caso de la barrena, hasta 10,000eV) mucho mayor que cualquier valor de función de trabajo típico (2-5 eV).
- En estas técnicas, la distribución de energía cinética de las emisiones emitidas. fotoelectrones (es decir, el número de electrones emitidos en función de su energía cinética) se puede medir usando cualquier energía electrónica apropiada el analizador y un espectro de fotoelectrones se pueden registrar.
- Mediante el uso de fotoionización y análisis de dispersión de energía de los fotoelectrones emitidos, se puede estudiar la composición y el estado electrónico de la región de superficie de una muestra.
- Tradicionalmente, estas técnicas se han subdividido según la fuente de radiación excitante en:
 - Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS o ESCA): utilizando radiación de rayos X suave (200 - 1500 eV) para examinar los niveles centrales.
 - Espectroscopía de fotoelectrones ultravioleta (UPS): utilizando radiación de vacío UV (10 - 45 eV) para examinar los niveles de valencia.
 - Espectroscopía electrónica de barrido (AES o SAM): utilizando electrones energéticos (1000 - 10,000 eV) para examinar los niveles centrales.
- Las fuentes de radiación sincrotrón han permitido realizar estudios de alta resolución con una radiación que abarca un rango de energía mucho más

amplio y completo (5 - 5000+ eV) pero dicho trabajo seguirá siendo, una minoría muy pequeña de todos los estudios de fotoelectrones debido al gasto, complejidad y disponibilidad limitada de tales fuentes.

El proceso general del fotoelectrón es el siguiente:



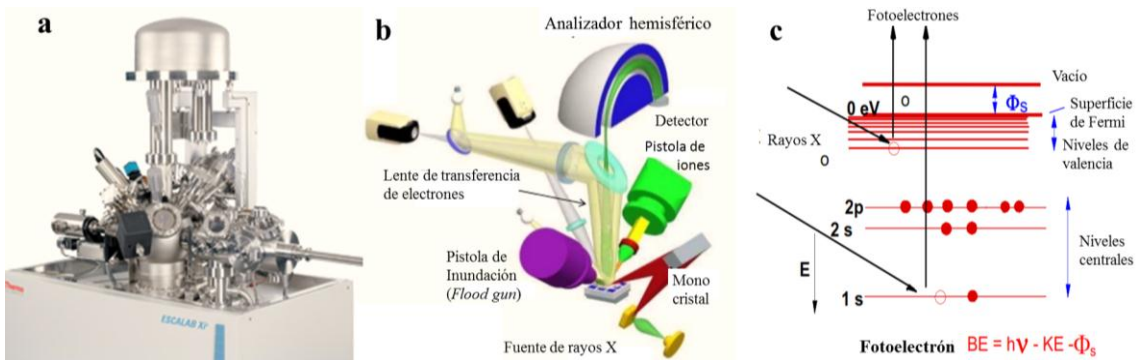
La conservación de la energía requiere que: $E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-)$ (la energía se conserva). Dado que la energía del electrón está presente únicamente como energía cinética (KE), esto se puede reorganizar para dar la siguiente expresión para el KE del fotoelectrón:

$$E(e^-) = KE(e^-) = h\nu - [E(A^+) - E(A)]$$

El término final entre paréntesis representa la diferencia de energía entre los átomos ionizados y neutros, y generalmente se denomina energía de enlace (BE) del electrón; esto lleva a la siguiente ecuación comúnmente citada:

$$KE = h\nu - BE$$

El análisis de espectroscopia de rayos-X de electrones fotogenerados (XPS) de las muestras se realizó en un equipo PHI-5702 y los espectros obtenidos se corrigieron utilizando la línea C 1s a 291.4 eV.



Esquema 6: imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de espectroscópica foto electrónico de rayos-X, (b) componentes principales en línea de luz, y (c) principio de funcionamiento de efecto fotoeléctrico.

3.9.5 Espectroscopía de absorbanza UV-Visible:

Absorción de luz en la parte UV-visible del espectro (210 - 900 nm).

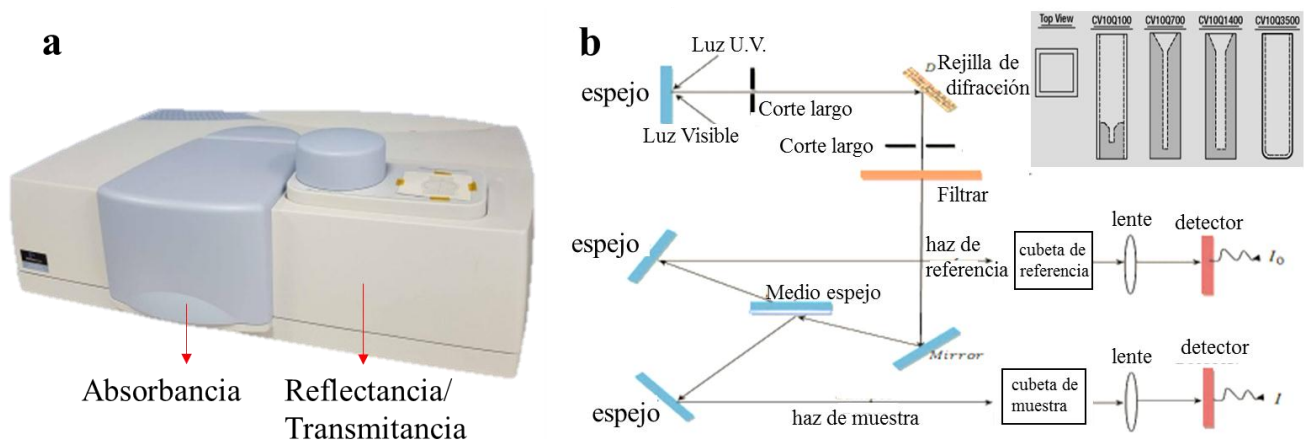
Las transiciones que resultan en la absorción de radiación electromagnética en esta región del espectro son transiciones entre electrónicas niveles de energía. Generalmente, la transición más probable es de orbital molecular ocupado más alto (HOMO) a orbital molecular ocupado más bajo (LUMO). Con esta técnica se monitorean los diversos estados excitados del sistema. Luz en la parte UV-vis de la el espectro se usa para promover electrones del estado fundamental a varios estados excitados. Las frecuencias particulares a las cuales la luz es absorbido son afectadas por la estructura y ambiente del cromóforo (especie absorbente de luz). Los electrones excitados pueden volver al estado fundamental por transiciones vibracionales a través de incrementos de energía más pequeños. La energía absorbida aparece en última instancia como calentar en solución.

Efecto de los sustituyentes en el espectro de absorción

- Corrimiento batocromático (cambio rojo): un cambio a energía más baja o longitud de onda más larga.
- Corrimiento hipsocrómico (cambio azul): un cambio a mayor energía o longitud de onda más corta.
- Efecto hiperocrómico: un aumento en intensidad.
- Efecto hipocrómico: una disminución en intensidad.

Una expresión común y práctica de la ley de Beer-Lambert relaciona la atenuación óptica de un material físico que contiene una sola especie atenuante de concentración uniforme con la longitud del camino óptico a través de la muestra y la capacidad de absorción de la especie. Esta expresión es: $A = \epsilon l c$; donde, ϵ es el coeficiente de atenuación molar o la capacidad de absorción de las especies atenuantes, l es la longitud del camino óptico, y c es la concentración de las especies atenuantes.

Los espectros de absorción óptica UV-vis de los sustratos de nano estructuras se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 950 de doble haz. El mismo espectrofotómetro fue utilizado para monitorear la reducción de polutante, colorantes y metales pesados por los catalizadores híbridos.



Esquema 7: imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de Espectroscopía de absorción UV-Visible, (b) componentes principales en línea de luz, y el recuadro muestra los diferentes volúmenes de cuarzo cuvetas para mediciones de absorción.

Los espectros de absorción óptica UV-vis de los sustratos de nanopartículas coloidal se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 950 de doble haz. Se utilizó el mismo espectrofotómetro para controlar la reducción, degradación y sensado de contaminantes, colorantes y metales pesados por los catalizadores híbridos.

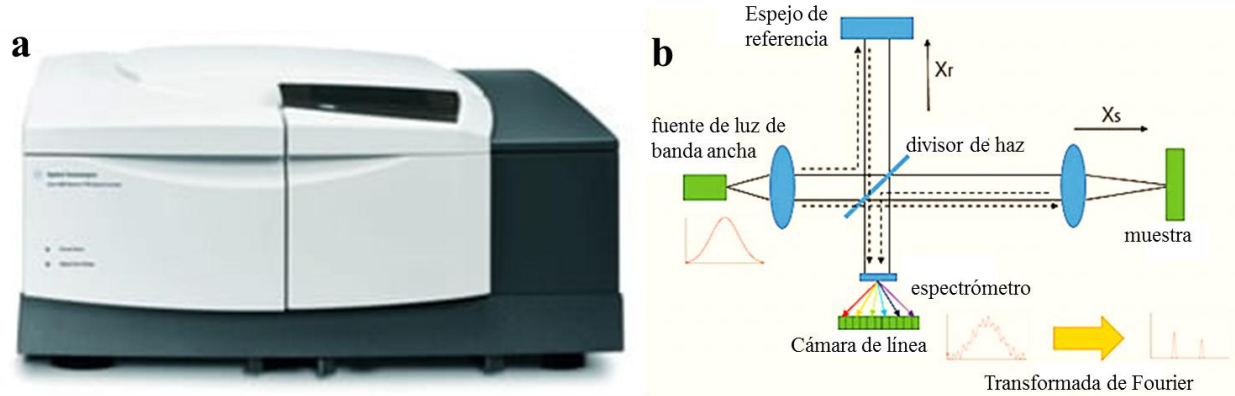
3.9.6 Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La FTIR es una técnica sensible, particularmente para identificar productos químicos orgánicos en un rango entero de situaciones, incluidas muestras de sólidos y líquidos. FTIR también se puede utilizar para caracterizar algunos compuestos inorgánicos. Se puede usar para identificar compuestos puros y mezclas simples.

En los análisis FTIR, la luz infrarroja de la fuente de luz pasa a través de un Michelson interferómetro a lo largo del camino óptico. El interferómetro de Michelson consta de un divisor de haz, espejo móvil y fijo espejo. El haz de luz dividido en dos por el divisor de haz se refleja del movimiento espejo y espejo fijo, antes de ser recombinados por el divisor de haz.

- Como el espejo móvil hace reciprocidad movimientos, la diferencia del camino óptico a la fija cambios espejo, de modo que la diferencia de fase cambia con el tiempo Los haces de luz se recombinan.
- en el interferómetro de Michelson para producir luz de interferencia
- La intensidad de la luz de interferencia se registra en un interferograma, con la diferencia del camino óptico grabado a lo largo del eje horizontal.

$$f = (2v_m \cdot u/c) \text{ frecuencia de interferograma y } v_m = \delta/2t \text{ velocidad del espejo}$$



Esquema 8: Imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier, y (b) componentes principales del camino óptico.

Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Varian 660 (FT-IR) con accesorio ATR para investigar los constituyentes del polvos y líquidos de las muestras.

3.9.7 Dispersión dinámica de luz (DLS)

La dispersión dinámica de luz (a veces referido como espectroscopia de correlación de fotones o de dispersión cuasi elástica de luz) es una técnica para medir el tamaño de las partículas típicamente en la región sub micrométrica.

DLS relaciona el movimiento browniano de las partículas con su tamaño. El movimiento browniano es el movimiento al azar de partículas debido al bombardeo por las moléculas del disolvente que las rodean. Normalmente DLS se refiere a la medición de partículas suspendidas dentro de un líquido; cuanto más grande es la partícula, será más lento su movimiento, mientras que las partículas

más pequeñas son desplazadas aún más por las moléculas del disolvente y tienden a moverse más rápidamente. La viscosidad del disolvente es un parámetro fundamental en las mediciones de DLS, la cual depende de la temperatura de medición, por lo que la temperatura necesita ser estable. De lo contrario, las corrientes de convección en el disolvente causarán movimientos no aleatorios en la muestra que afectarán la interpretación del tamaño de las partículas. La velocidad del movimiento browniano es definida por una propiedad conocida como coeficiente de difusión traslacional (generalmente se le da el símbolo D).

Mediante el uso de la ecuación de Stokes-Einstein de la hidrodinámica, se calcula el tamaño de una partícula a través del coeficiente de difusión traslacional:

$$d(H) = kT / 2\pi\eta D$$

donde, $d(H)$ = diámetro hidrodinámico, D = coeficiente de difusión traslacional, k = constante de Boltzmann, T = temperatura absoluta y η = viscosidad.

Tenga en cuenta que el diámetro que es medido en DLS es un valor que se refiere a cómo se difunde una partícula dentro un fluido, por lo que se conoce como diámetro hidrodinámico; los diámetros que se obtienen por esta técnica son el diámetro de una esfera que tiene el mismo coeficiente traslacional de difusión como la partícula. El coeficiente de difusión traslacional dependerá no solo del tamaño del cúmulo de partículas, sino también de cualquier estructura de superficie, así como la concentración y tipo de iones en el medio. Factores que afectan la velocidad de difusión de partículas son discutidos en las siguientes secciones. La fuerza iónica de los iones en el medio y el total de la concentración iónica pueden afectar la velocidad de difusión de partículas cambiando el grosor de doble capa eléctrica, llamada longitud de Debye (K^{-1}).

Estructura superficial: Cualquier cambio en la superficie de una partícula que afecta la difusión la velocidad cambiará correspondientemente tamaño aparente de

la partícula. Una capa de polímero adsorbido que se une perpendicularmente reducirá la velocidad de difusión más que si el polímero está acostado en la superficie de la partícula. La naturaleza de la superficie y el polímero, así como la concentración iónica del medio puede afectar la conformación del polímero, que a su vez puede cambiar el tamaño aparente por varios nanómetros.

Partículas no esféricas: todas las técnicas de dimensionamiento de partículas tienen un problema inherente en la descripción del tamaño de partículas no esféricas. La esfera es el único objeto cuyo tamaño puede ser descrito inequívocamente por una figura única. Las diferentes técnicas son sensibles a diferentes propiedades de la partícula, como el área proyectada, la densidad, la dispersión, y en general producirá diferentes tamaños y distribuciones de tamaño medio. Para cualquier muestra dada, incluso el tamaño en una imagen de microscopio, dependerá de los parámetros establecidos tales como contraste de bordes, etc. Es importante entender que ninguno de estos resultados es inherentemente correcto; el diámetro hidrodinámico de una partícula no esférica es el diámetro de una esfera que tiene el mismo traslacional velocidad de difusión como la partícula. Si la forma de una partícula cambia en una forma que afecta la velocidad de difusión, entonces el tamaño hidrodinámico será diferente. Por ejemplo, pequeños cambios en la longitud de una partícula en forma de barra afectarán directamente el tamaño, mientras que cambios en el diámetro de la barra, que apenas afectará la velocidad de difusión, lo que será difícil de detectar.

La conformación de proteínas y las macromoléculas generalmente depende de la naturaleza exacta del medio dispersante, lo que afectará la velocidad de difusión. La técnica de DLS es muy sensible para detectar estos cambios.

3.9.8 Teorías de dispersión de luz

La dispersión de Rayleigh

Si las partículas son pequeñas en comparación con la longitud de onda del láser usado (normalmente $d = \lambda/10$ o alrededor 60 nm para un láser He-Ne), la dispersión de una partícula iluminada por un láser polarizado verticalmente será esencialmente isotrópica, es decir, igual en todas direcciones. La aproximación de Rayleigh nos dice que $I \propto d^6$ y también que $I \propto 1/\lambda^4$, donde I = intensidad de luz dispersa, d = diámetro de partícula y λ = láser longitud de onda. El d^6 el término nos dice que una la partícula de 50 nm dispersará 10^6 o uno millones de veces más luz que un 5 nm partícula. Por lo tanto, existe el peligro de que la luz de las partículas más grandes el balsón (*swamp*) la luz dispersa de la los más pequeños. Este d^6 factor también significa que es difícil con DLS medir, por ejemplo, una mezcla de 1000 nm y partículas de 10 nm porque la contribución a la luz total dispersa por las pequeñas partículas será extremadamente pequeña. La inversa relación a 4 significa que una mayor la intensidad de dispersión se obtiene cuando longitud de onda del láser utilizado es menor.

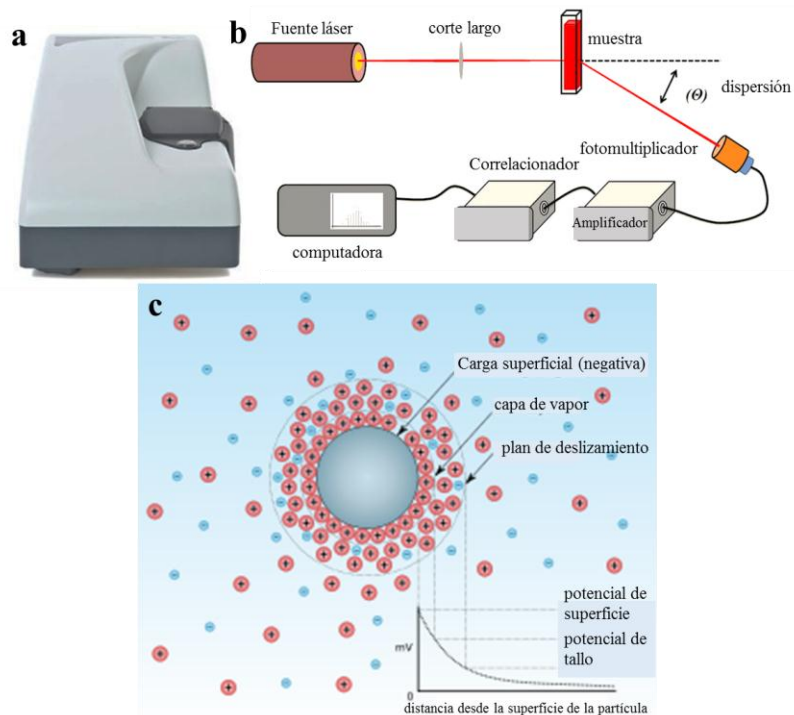
Teoría de Mie:

Cuando el tamaño de las partículas se vuelve más o menos equivalente a la longitud de onda de la luz incidente, entonces se observa una función compleja de máximos y mínimos con respecto al ángulo. La trama teórica del registro de la dispersión relativa intensidad versus tamaño de partícula en ángulos de 173° (el ángulo de detección de la Zetasizer Nano S y Nano ZS en medios acuosos) y 90° (el ángulo de detección del Nano S90 y Nano ZS90) suponiendo una láser longitud de onda de 633 nm, la parte real del índice de refracción de 1.59 y la parte imaginaria del índice de refracción de 0.001.

La teoría de Mie es la única teoría que explica correctamente los máximos y mínimos en la trama de intensidad con ángulo y dará la respuesta correcta sobre todas las longitudes de onda, tamaños y ángulos. Se usa la teoría de Mie en el software Nano para la conversión de la distribución de intensidad en volumen.

3.9.9 Potencial Zeta (ZP)

El ZP, también denominado potencial electrocinético, es el potencial en el plano de deslizamiento/corte de una partícula coloidal que se mueve bajo un campo eléctrico. El potencial eléctrico de una superficie es la cantidad de trabajo que necesita que debe hacerse para llevar una unidad de carga positiva desde el infinito a la superficie sin ninguna aceleración. El ZP refleja la diferencia potencial entre la EDL (doble capa eléctrica) de partículas electroforéticamente móviles y la capa de dispersante a su alrededor en el plano de deslizamiento.



Esquema 9: Imágenes fotográficas digital de la configuración del instrumento de Dispersión dinámica de luz y potencial zeta, (b) sus componentes principales en línea de luz, y (c) principio de funcionamiento de potencial zeta.

Se utilizó la técnica de dispersión dinámica de la luz (Zetasizer Malvern, Modelo nano ZS) para determinar el tamaño promedio y la distribución del tamaño de las nano y micro estructuras fabricadas. Las mediciones de DLS se realizaron utilizando muestras diluidos 100 veces como preparados.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

4.1 Nanopartículas de oro (AuNPs) con extracto de semilla de Coffea Arábica

Los AuNPs se sintetizaron utilizando diferentes parámetros, como la concentración y la proporción volumétrica del extracto de semilla de café con respecto a la sal de oro. Se prepararon seis concentraciones diferentes de extracto de CAF (de 1 mg/10 ml - 6 mg/10 ml de polvo de CAF recién secado) con una concentración constante de sal de oro (4 mM; $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) para probar la concentración mínima necesaria para reducir la sal de oro. El cambio visual del color y el monitoreo de la reacción a través de la espectroscopía UV-visible revela que es necesaria una cierta concentración mínima (5 mg/10 ml) para reducir Au^{+3} a Au^0 . Además, se encontró que la relación volumétrica 5:1 de extracto a precursor de sal (5 mg/10 ml de extracto: (4 mM) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) era óptima para obtener una polidispersidad mínima y una concentración máxima de AuNPs (Figura 2a).

La Figura 1 muestra los espectros de absorción de los coloides de oro con una absorbancia máxima (λ_{max}) a 557 nm, debido a la banda de resonancia de plasmón superficial. Se ha encontrado que el tamaño de partícula, la forma y la interacción con el medio influyen en la forma de la banda SPR [Daniel, M.C. 2003].

El análisis del espectro de FTIR (*Fourier-transform infrared*) (Figura 2b) se llevó a cabo para identificar los grupos funcionales/biomoléculas responsables de la reducción y estabilización de los AuNPs sintetizados. Las bandas más intensas del extracto puro, que se encuentran en 1624 cm^{-1} (estiramiento de carboxilo $-\text{C}=\text{O}$) y $3074\text{-}3430 \text{ cm}^{-1}$ (estiramiento de $-\text{OH}$), corresponden a los compuestos fenólicos [Maruyama, T. 2015]. El espectro FTIR de AuNPs muestra bandas similares a 1624 cm^{-1} y $3074\text{-}3430 \text{ cm}^{-1}$. El cambio significativo en las bandas IR del extracto, antes y después de la síntesis de los AuNPs, se debe al proceso

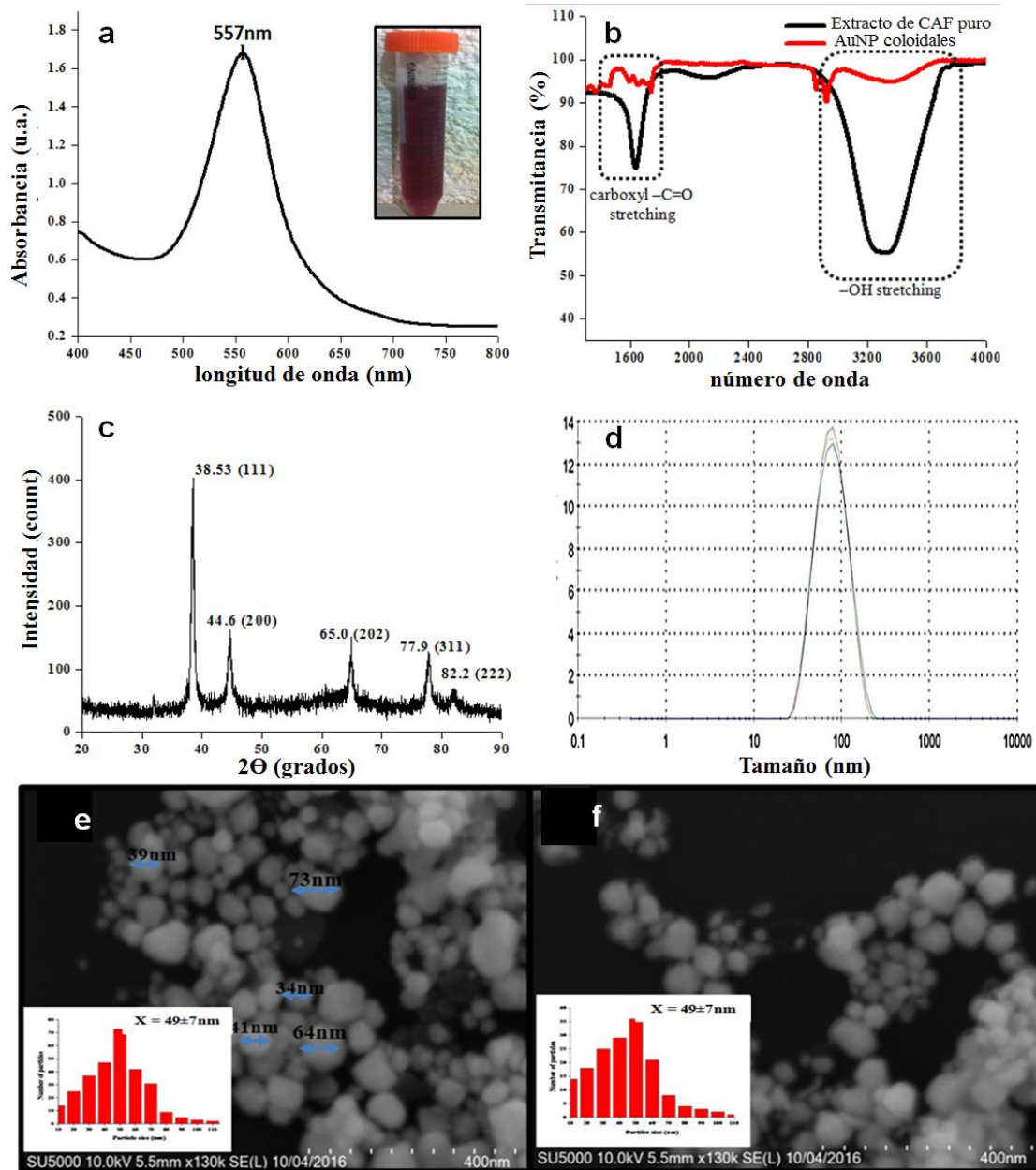


Figura 2. Caracterización básica de nanopartículas de oro (AuNPs), (a) Espectros de absorbanza, (recuadro: fotografías de AuNPs) (b) espectros FTIR de extracto CAF puro y AuNPs, (c) estudios de difracción de rayos X, (d) partículas promedio y

(e, f) dos imágenes SEM diferentes con el mismo aumento (recuadro: histograma dependiente del tamaño) coloidales de los AuNPs formados con 5 mg / 10 ml de concentración de extracto de CAF en la proporción volumétrica de 5: 1 con sal de Au de reducción y estabilización.

El esquema del mecanismo plausible involucrado en la formación de AuNPs coloidales (propuesto a partir de estudios FTIR) se muestra en la Figura 2b. Los resultados de difracción de rayos-X (DRX) de los AuNPs sintetizados (Figura 2c) muestran los picos de difracción en 38.5°, 44.6°, 65.0°, 77.9° y 82.2°, correspondientes a los planos (111), (200), (202), (311) y (222), respectivamente. Las reflexiones de Bragg (200), (202), (311) y (222) son poco intensas y anchas en relación con la intensa reflexión del plano (111) [Philip, D. (2009)]. El tamaño promedio de cristalito (D) se calculó utilizando la relación de Debye-Scherrer $D = k\lambda / \beta \cos(\theta)$, donde k - coeficiente de Scherrer (0.9), λ - longitud de onda de rayos X ($\lambda = 1.54\text{Å}$), β - ancho medio (FWHM, *full width at high maximum*) en radianes y θ - ángulo de Bragg. El tamaño promedio de cristalito de ~49 nm se calculó a partir del pico estrecho de alta intensidad (111).

Se encuentra que la distribución de tamaños de AuNPs obtenida de DLS (*dynamic light-scattering*) está en buen acuerdo con los valores obtenidos de las mediciones SEM y XRD. Se encontró que el tamaño hidrodinámico promedio de AuNPs era ~59 nm (Figura 2d).

En la Figura 2 (e,f) se muestran las imágenes SEM (*scanning electron microscopy*) de AuNPs, que proporcionan información sobre su tamaño, forma y estructura. La polidispersidad con un tamaño de partícula promedio de 49 ± 3 nm es evidente a partir de las imágenes SEM. Además, podemos observar la biomasa alrededor de los NP que estabiliza los AuNPs. En la Figura 2 (e,f), los insertos muestran los histogramas de distribución de tamaños de AuNPs coloidales.

El mayor tamaño de AuNPs de las mediciones de DLS en comparación con el histograma SEM y los resultados de XRD se atribuye a la contribución adicional de la biomasa (confirmada a través de SEM).

El posible mecanismo correspondiente a la reducción de Au^+ a Au^0 puede explicarse de la siguiente manera (Figura 3): los grupos fenólicos $-\text{OH}$ presentes en el extracto pueden formar estructuras intermedias con iones Au^+ , que en consecuencia realizan la reducción a formas de quinina con la reducción sucesiva de Au^+ a Au^0 . Las entidades pequeñas de Au^0 reducido (AuNPs) se combinan con grupos carboxilo y luego forman AuNPs estabilizadas.

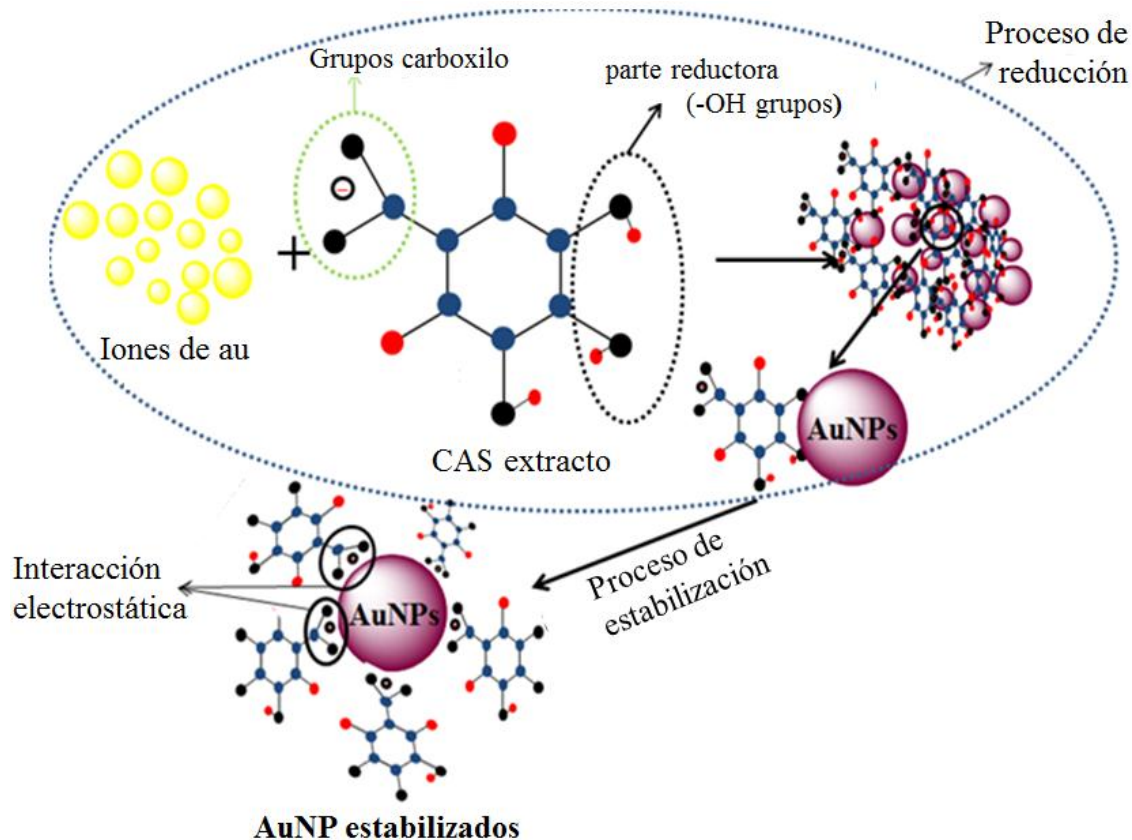


Figura 3. Posible mecanismo involucrado en la formación de nanopartículas de oro.

4.2 Síntesis verde controlada de nanopartículas de Au usando extracto de fruta árabe de café

Utilizamos el extracto de CAF como un agente verde *reductor-cum-capping* para sintetizar nanopartículas de oro (GAuNPs) de diferentes tamaños mediante el control de su pH. Si bien se considera que el extracto acuoso de CAF es un agente reductor y protector eficaz para el crecimiento de GAuNPs, se considera que el pH del extracto de CAF juega un papel importante para controlar la morfología y el tamaño final de los GAuNPs. La Figura 4 presenta los espectros de absorción de los AuNPs coloidales fabricados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción tanto mediante procesos de reducción de extracto CAF (Figura 4a) como de reducción química (Figura 4b). La formación de partículas de Au nanométricas en ambos procesos es muy clara por la aparición de bandas de resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR, *localized surface plasmon resonance*) características en los espectros de absorción respectivos. Si bien la posición de la banda de LSPR en las muestras fabricadas usando el proceso químico de Turkevich varió de manera no lineal con el aumento del pH de la reacción, varió bastante sistemáticamente para el proceso de síntesis verde mediado por extracto de CAF. En general, el azul de la banda LSPR cambia con el aumento del pH de la reacción, lo que indica una probable reducción de tamaño de los NP formados a valores de pH más altos.

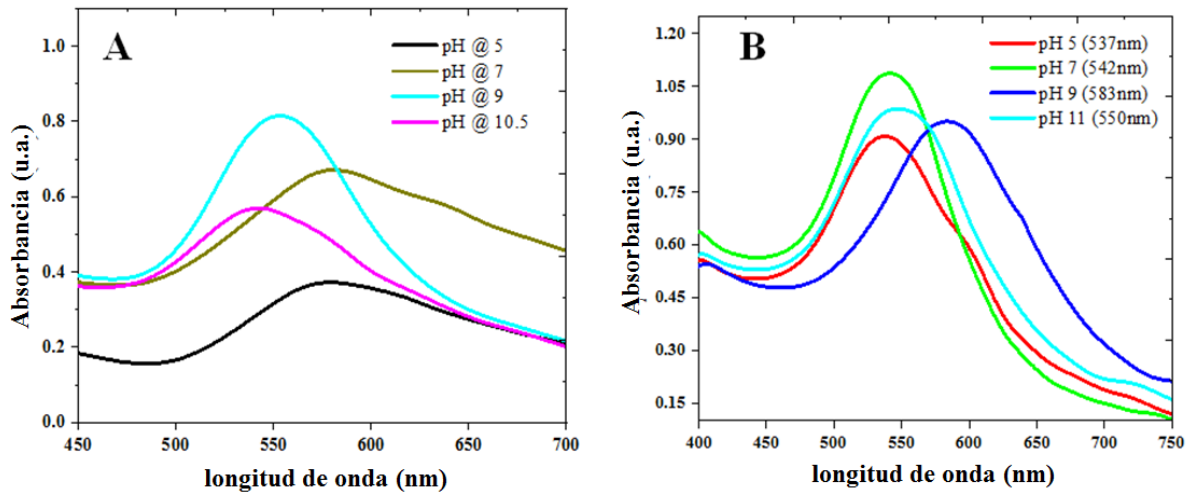


Figura 4 Espectros de absorbancia de los coloides (a) GAuNPs y (b) CAuNPs coloidales sintetizados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción.

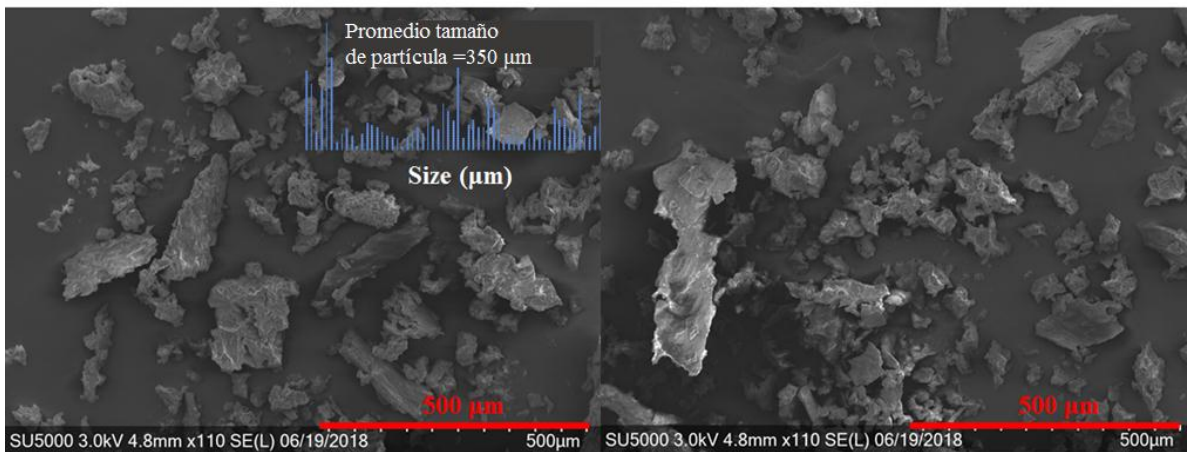


Figura 5 FE-SEM de CAS antes de ser utilizada para la preparación de nanopartículas de oro y el recuadro muestra el tamaño promedio de partícula.

Si bien se encontró que un cambio en el pH del medio de reacción de ácido a básico disminuye el tiempo de reacción, un aumento en el ancho de la banda LSPR para valores de pH muy altos (>10) del extracto de CAF indica la formación

de partículas aglomeradas. A diferencia de la banda ancha a pH 7 (Figura 4a), la banda LSPR de los NP de oro fabricados a pH 9 es la más angosta y de mayor intensidad, lo que indica una disminución en la polidispersidad de los NP formados. Las distribuciones de tamaño estimadas de DLS de las nanopartículas presentadas en las Figura 5 indican tendencias similares de tamaño y distribución de tamaño. Sin embargo, en promedio, los AuNPs formados en el proceso de reducción de extracto de CAF son sustancialmente más grandes que sus contrapartes de Turkevich.

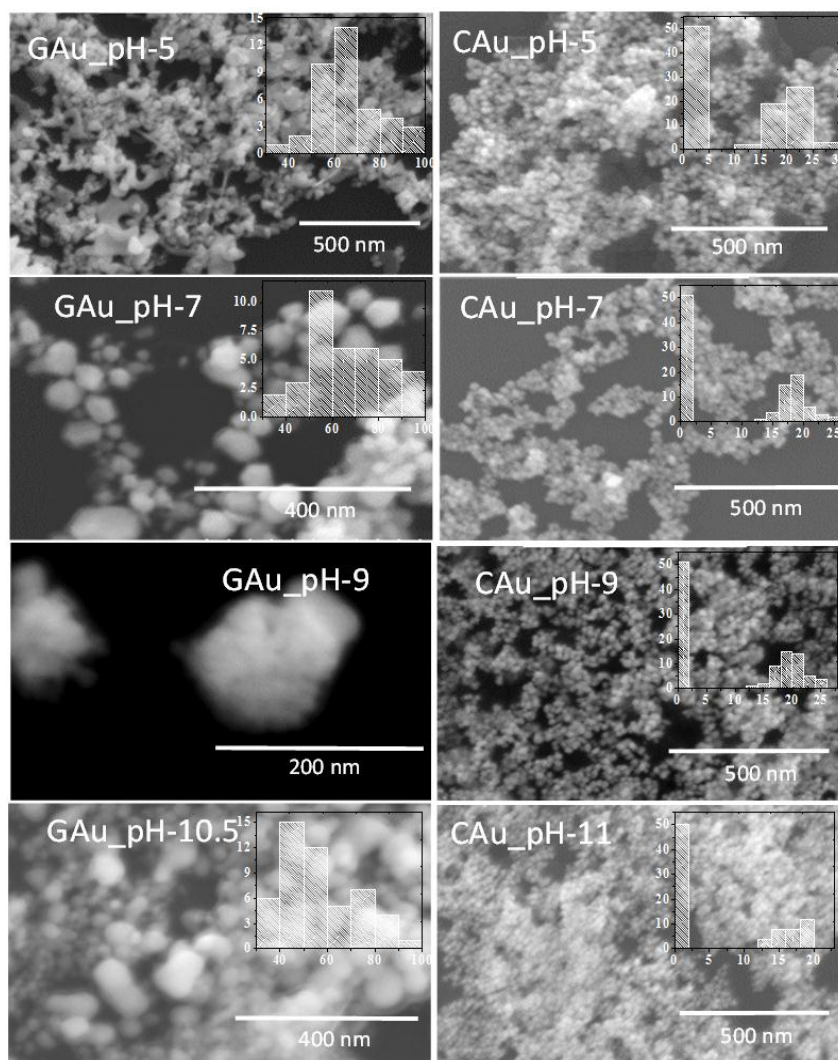


Figura 6. Imágenes SEM típicas de GAuNPs (columna izquierda) y CAuNPs (columna derecha) sintetizadas a diferentes valores de pH de la mezcla de reacción. Los recuadros muestran un histograma que refleja la dispersión de tamaño correspondiente a cada pH; tamaño promedio de los NPs frente al número de partículas.

La Figura 6 presenta imágenes SEM típicas de las AuNPs fabricadas por los dos métodos a diferentes valores de pH de la mezcla de reacción. La formación de NP en las muestras es muy clara a partir de las micrografías. Si bien la formación de pequeños AuNPs bien dispersos en el proceso de Turkevich es muy clara a partir de las imágenes SEM (columna derecha), aparte del pH 5, todas las muestras preparadas por el proceso de reducción de CAF revelaron partículas aglomeradas. De hecho, a partir de sus imágenes SEM, es difícil seguir el comportamiento del tamaño y la distribución del tamaño de los NP notados en sus espectros de absorción óptica (Figura 4a). Aunque la formación de NP relativamente más grandes en estas muestras sintetizadas en verde se puede asociar a la presencia de biomasa ya que las muestras no se limpiaron antes de su análisis, el análisis DLS de las muestras indica una distribución clara y homogénea del tamaño de todas las muestras. muestras en contra de sus imágenes SEM. Por lo tanto, estas muestras se analizaron con mayor detalle en microscopio electrónico de transmisión (TEM, *transmission electron microscopy*).

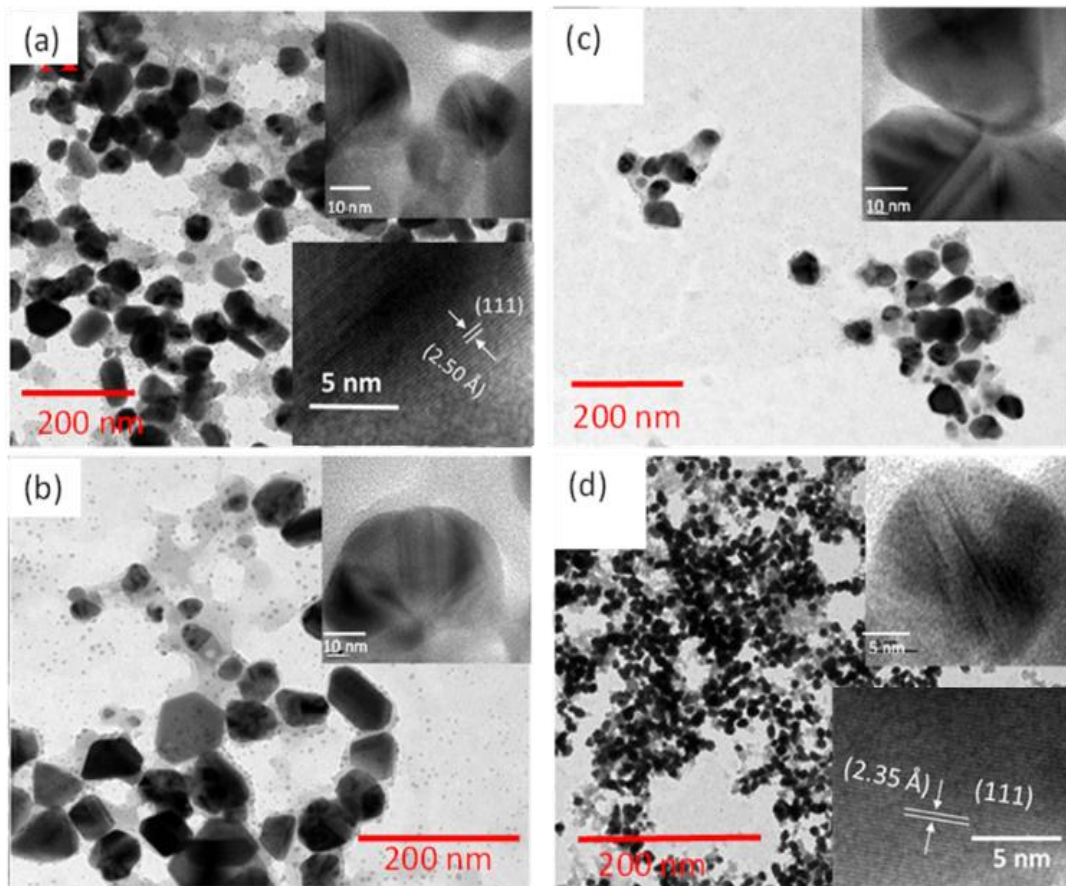


Figura 7. Imágenes típicas de TEM de GAuNPs sintetizadas a (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9 y (d) pH 10.5. Los recuadros muestran imágenes HRTEM típicas de AuNPs de las muestras respectivas.

Como se puede observar en las imágenes TEM presentadas en la Figura 7, todas las muestras biosintetizadas contienen AuNPs bien dispersos de tamaños promedio muy cercanos a los valores estimados de su estudio DLS. Mientras que los AuNPs formados en síntesis mediada por extracto de CAF son de forma no esférica y contienen múltiples facetas, las imágenes HRTEM (*high-resolution* TEM) presentadas como insertos, revelaron su naturaleza altamente cristalina, con la

presencia ocasional de límites gemelos (*twinning*). Cabe señalar que, mientras que en el proceso de reducción de citrato (método de Turkevich), las AuNPs se prepararon cerca de la temperatura de ebullición del agua (97 °C), los NP producidos mediante el proceso mediado por CAF se fabricaron a temperatura ambiente (23 °C).

Como se puede ver, la morfología y la forma de los AuNPs crecidas en el proceso mediado por extracto de CAF dependen en gran medida del pH de la mezcla de reacción. El proceso de biosíntesis produjo abundantes AuNPs de formas irregulares, junto con algunas partículas esféricas (Figura 7). Si bien un valor de pH más bajo de la mezcla de reacción produce AuNPs más grandes probablemente debido a la disponibilidad limitada de agente de cobertura (grupos funcionales -OH), un valor de pH más alto de la mezcla de reacción (por ejemplo, pH >10) produce nanopartículas de Au cuasi esféricas de tamaños más pequeños (Figura 7d). Los resultados indican que es bastante posible controlar morfología y el tamaño de Au NPs en el proceso de síntesis verde mediado por extracto de CAF controlando el pH de la mezcla de reacción. El efecto del pH de la mezcla de reacción sobre el control de forma y tamaño de los AuNPs fabricados a través del proceso de síntesis verde mediado por extracto de CAF se ha representado esquemáticamente en la Figura 8.

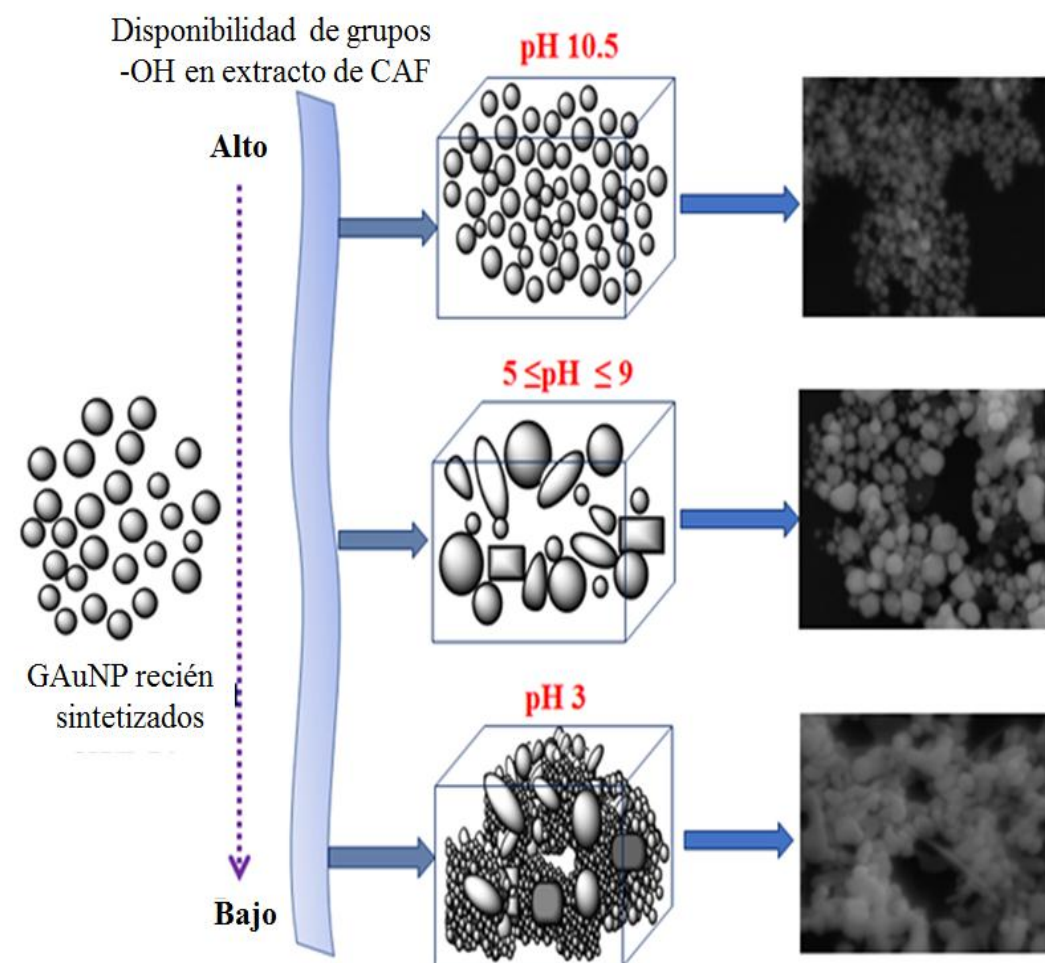


Figura 8. Una representación esquemática del control de forma y tamaño de Au NPs en el proceso de síntesis mediada por extracto de CAF a través de la variación del pH. Las imágenes SEM presentadas en la columna derecha corresponden a las muestras preparadas a los valores de pH correspondientes de las mezclas de reacción.

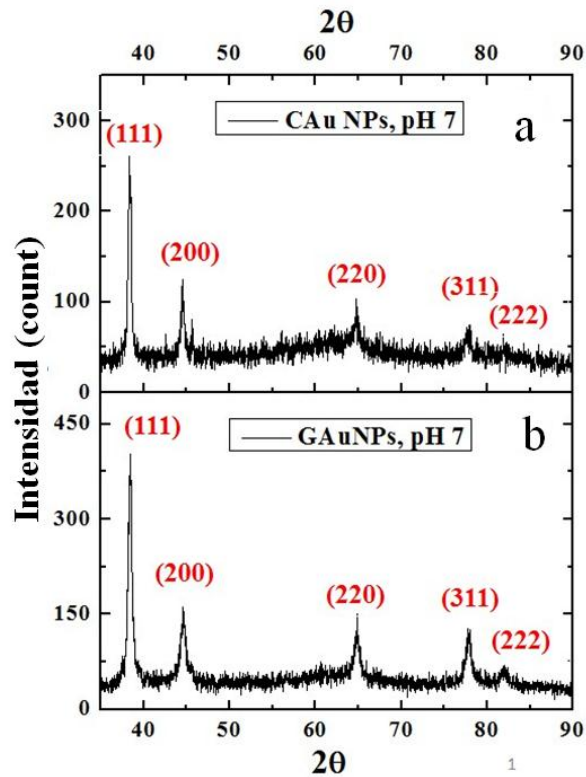


Figura 9. Patrón XRD de (A) CAuNP y (B) GAuNP sintetizados a pH 7 de la reacción mezclas

Para comparar la cristalinidad de las nanopartículas de Au fabricadas por los dos procesos distintos, se registraron sus patrones de XRD. Para el análisis de XRD, las muestras se prepararon mediante colada gota a gota de los coloides sobre sustratos de vidrio y secado en condiciones ambientales. Como se puede observar en la Figura 9, los patrones de difracción de los CAuNPs revelaron picos angostos y bien definidos alrededor de 38.2° , 44.8° , 64.8° , 78.1° y 82.0° , que corresponden a (111), (200), (220), (311) y (222) planos de oro metálico en fase fcc (JCPDS # 04-0783). De manera similar, los patrones XRD de los GAuNPs (Figura 9b) revelaron

picos de difracción en torno a 38.5°, 44.6°, 65.0°, 77.9° y 82.2°, que corresponden a los mismos planos de oro fcc. Las pequeñas variaciones observadas, como corrimientos hacia mayores ángulos de los planos (111), (220) y (222), y hacia menores ángulos de los picos de difracción (200) y (311), indican una pequeña contracción o expansión del espacio interplanar de los diferentes planos facetados de GAuNPs. De hecho, se ha observado también un cambio en el espacio interplanar en los patrones XRD de los GAuNPs en las imágenes HRTEM de las AuNPs (Figura 7). Para comparar el grado de cristalinidad de las AuNPs fabricadas por los dos procesos, se estimaron los tamaños promedio de grano de las NP utilizando la relación de Debye-Scherrer en la reflexión más intensa (111) de los patrones de difracción correspondientes (Tabla 1).

Tabla 1 Eficiencia catalítica de AuNPs dependientes del pH, cinética y% de reducción de 4-NP.

Catalizador		Tamaño promedio de partículas de AuNPs				Tiempo de reducción (min)	R ² (coeficiente de correlación)	Velocidad (<i>rate</i>) constante k (min ⁻¹)	Alcance de reducción (%)
		DLS	TEM	SEM	XRD				
GAuNPs	pH 5	~69	64 ± 32	66 ± 31	—	53	0.9632	0.0387	100
	pH 7	~67	61 ± 29	64 ± 30	~62	53	0.9340	0.0663	100
	pH 9	~59	54 ± 25	56 ± 26	—	45	0.9355	0.0538	100
	pH 10.5	~28	22 ± 16	25 ± 18	—	38	0.9601	0.0522	100
CAuNPs	pH 5	~20	—	13 ± 11	—	28	0.9830	0.1009	100
	pH 7	~21	—	11 ± 9	~19	30	0.9462	0.0826	100
	pH 9	~22	—	11 ± 8	—	32	0.9822	0.0882	100
	pH 11	~13	—	8 ± 9	—	22	0.9844	0.1401	100

Cantidad de 4-NP (10⁻²M: 13.9 mg), NaBH₄ (10⁻¹M: 378 mg) y Catalizador 2.76 mg por 100 mL

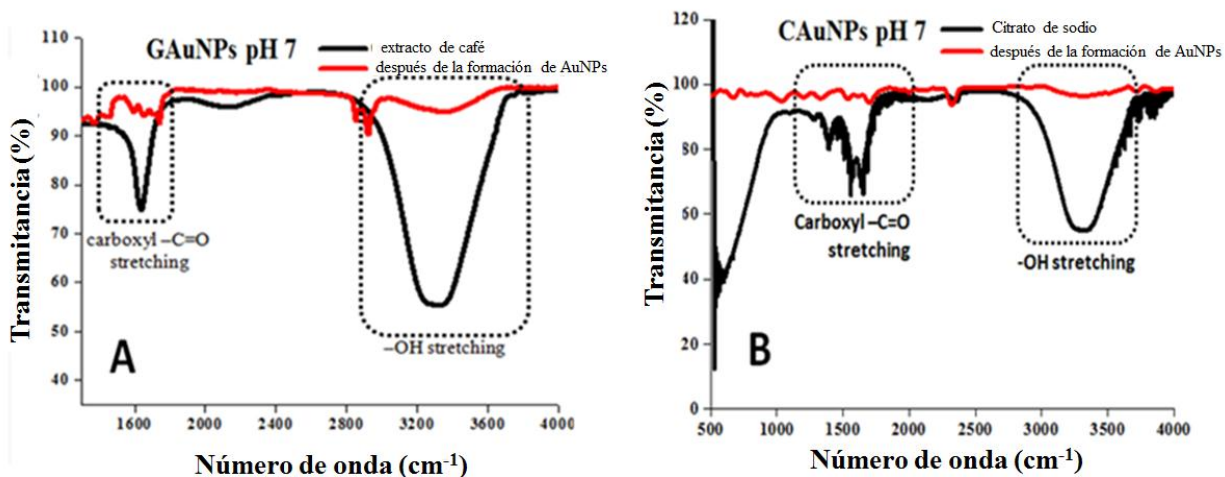


Figura 10. Espectros FTIR de (a) GAuNPs y (b) CAuNPs fabricados a pH 7 de las mezclas de reacción. Los espectros correspondientes a la mezcla de reacción con pH ajustado antes de la formación de NP también se presentan como referencia (negro).

El análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las mezclas de reacción utilizadas para la síntesis de AuNPs por las dos técnicas se realizó antes y después de la reducción de iones Au (es decir, durante la formación de AuNPs) (Figura 10) para identificar los grupos funcionales responsables para la reducción y estabilización de los NP formados. Las bandas FTIR más intensas reveladas tanto para el extracto de CAF como para la solución de citrato de sodio se encuentran ubicadas alrededor de 1625 cm^{-1} y $3064\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a vibraciones de estiramiento de -C=O y -OH asociadas a los compuestos fenólicos [5, 6]. Como se puede observar, después de la terminación de las reacciones, la intensidad de ambas bandas IR disminuye significativamente, lo que indica su participación activa en la reducción de iones de oro y la estabilización de los NP de oro formados. Parece que los grupos fenólicos del extracto de CAF, responsables de la propiedad

antioxidante de las semillas de café, son responsables tanto de la reducción de iones Au como de la estabilización de los AuNPs formados, como en el caso del proceso de reducción de citrato químico [5]. Una intensidad drástica la reducción de la banda de absorción ancha ($3064\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$) asociada al estiramiento de -OH después de la formación de AuNPs confirma que la banda corresponde a los grupos fenólicos y no a la presencia de -OH del agua presente en la reacción.

4.3 Fabricación de superestructuras de platino 2D

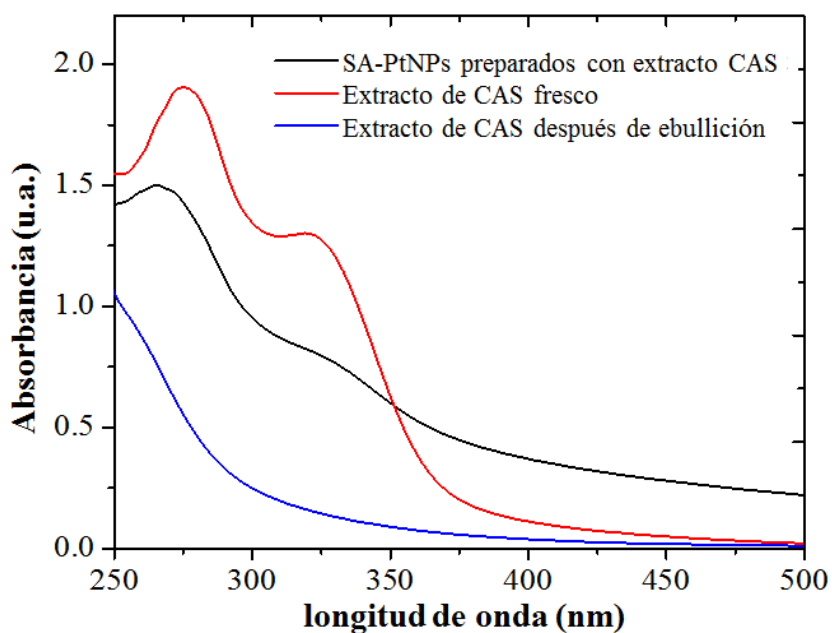


Fig. 11 Espectros de absorción UV-vis de extracto CAS filtrado recién preparado, extracto CAS después de ebullición (filtrado) y la solución coloidal acuosa de SA-PtNPs (centrifugado y redispersado)

Como se puede ver en la Figura 11, el espectro de absorción UV-vis del extracto CAS preparado tiene una fuerte absorción en la región UV, con dos bandas

de absorción transparentes que alcanzan un máximo de alrededor de 273 y 320 nm. Mientras que el extracto de CAS no reveló ninguna banda de absorción después de la ebullición, las partículas de Pt formadas después de la reducción de la sal de Pt por el extracto de CAS revelaron que dos bandas de absorción alcanzaron su punto máximo alrededor de 267 y 328 nm. Se puede observar además que la posición de estas bandas de absorción no coincide con las bandas de absorción del extracto CAS preparado, lo que indica un origen distinto. Como las nanopartículas de Pt coloidales manifiestan una amplia absorción en la región espectral UV-vis sin un pico de absorción distinto en el rango de 250-500 nm [38], las bandas de absorción que aparecieron en nuestras estructuras de Pt reducidas con extracto de CAS podrían ser el resultado de un acoplamiento del campo cercano entre los plasmones superficiales de nanopartículas adyacentes debido a la transferencia y el confinamiento de energía electromagnética como se ha observado por Zhang *et al.* para PtNPs incorporados en cristales fotónicos hechos de partículas esféricas de sílice [38]. Se sabe que la fuerza del acoplamiento electromagnético en el ensamblaje de nanopartículas está controlada por el espaciado entre partículas y la constante dieléctrica del medio. Además, se ha informado que la simetría de las matrices de nanopartículas determina la distribución espacial de las polarizaciones de carga y, por lo tanto, la división de las bandas de plasmón de los conjuntos [38].

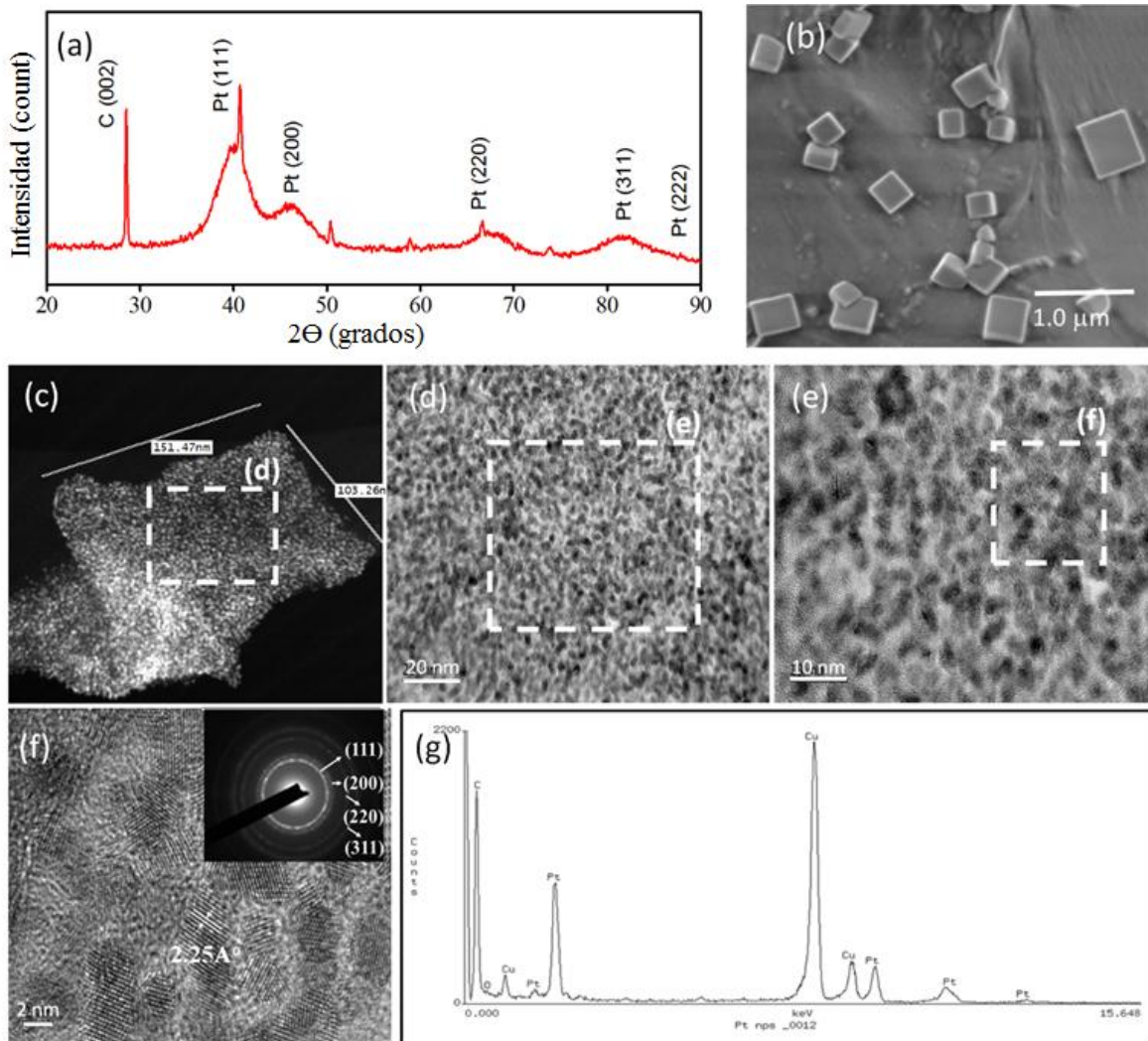


Figura 12 (a) espectro XRD, (b) imagen SEM típica, (c-f) imágenes TEM y HRTEM típicas de SA-PtNP y (g) el espectro EDS de SA-PtNP que revela la presencia de Pt ($M\alpha$) y carbono ($K\alpha$). La presencia de cobre se ve debido a la rejilla de cobre utilizada para dispersar las partículas. Una imagen típica HRTEM de constituir Pt NP individuales que muestra sus franjas de red cristalina, y el patrón de difracción de electrones de área seleccionada correspondiente (SAED) se muestra como el recuadro de (f).

Como se puede observar en la Figura 12a, el patrón XRD de las nanoestructuras/microestructuras Pt fabricadas reveló varios picos de difracción amplios a 40.8°, 45.8°, 67.1°, 81.6° y 85.8° corresponden a (111), (200), (220), (311) y (222) planos de Pt en fase fcc (archivo JCPDS No. 04-0783), respectivamente. Las bandas afiladas reveladas alrededor de 28.5°, 50.4°, 58.9° y 73.8° corresponden al carbono grafitico, probablemente debido a la degradación de la biomasa contenida en el extracto de CAS. Vardon *et al.* También han observado la aparición de picos de difracción tan agudos asociados al carbono en el patrón XRD [39] para carbón activado y catalizadores Pt/C comerciales. Como se puede observar, los picos de difracción asociados a Pt en el patrón XRD son amplios, lo que indica la formación de pequeñas partículas de Pt. El tamaño promedio de cristalito (D) en las estructuras submicrométricas de Pt formadas (reveladas y explicadas como PtNP auto-ensambladas en la última parte de la discusión), calculadas usando el plano (111) con relación de Scherrer $D = 0.9\lambda / \beta \cos(\theta)$, fue 2.0 ± 0.1 nm.

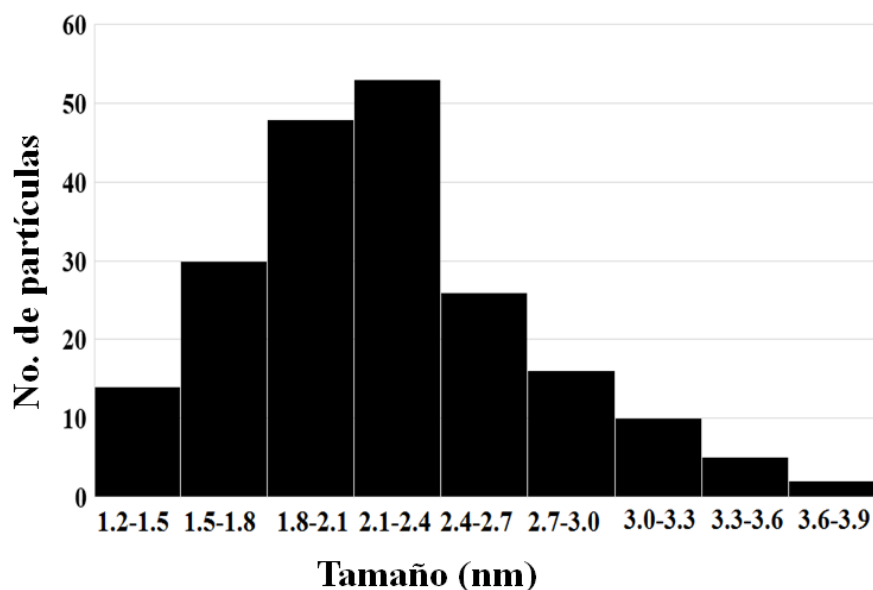


Figura 13 Histograma correspondiente a las dimensiones de nanopartículas de Pt auto-ensambladas (medidas en más de 200 NP) dentro de las superestructuras de tamaño submicrométrico vistas a través de HRTEM.

El autoensamblaje y la formación de superestructuras de Pt microscópicas en la muestra se pueden observar claramente en la imagen SEM presentada en la Figura 12b. La formación de superestructuras 2D de formas cuadradas y rectangulares de 0.21-0.65 μm de longitud y 0.20-0.46 μm de ancho es muy clara en la imagen. Para identificar la disposición estructural de las superestructuras, éstas fueron analizadas por TEM. Curiosamente, las imágenes TEM (Figura 12c) revelaron que las superestructuras consisten en nanopartículas de platino esféricas muy pequeñas de aproximadamente 2 nm de diámetro (PtNP monodispersas). La Figura 13 muestra la distribución del tamaño de partícula correspondiente medida sobre 200 NP a partir de las imágenes HRTEM (Figura 12c). La imagen HRTEM y el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, *selected-area electron diffraction*) (insertos, Figura 12c) de los PtNP revelaron su alta cristalinidad, con un espaciamiento entre planeadores d estimado de 0.225 nm, correspondiente a (111) planos de Pt en fase fcc (JCPDS No. 04-0783). Los espectros de EDS (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*) registrados en las superestructuras de Pt revelaron solo las señales de Pt y C (Figura 12f), confirmando la presencia de materia carbonosa en las estructuras de Pt submicrométricas. En la Figura 12 (d-f), se presenta una imagen electrónica secundaria típica (SEI, *secondary electron image/imaging*) de una superestructura, junto con distribuciones de Pt y C (mapeos elementales) sobre ella. Como se puede ver, tanto Pt como C están distribuidos uniformemente sobre las superestructuras. Los resultados indican una contribución directa de las biomoléculas oxidadas del extracto de CAS en la formación de superestructuras de Pt a través de un posible enlace de hidrógeno intermolecular

entre cada nanopartícula funcionalizada, como se ilustra en la Figura 14. Para confirmar aún más la ausencia de PtNP individuales en la muestra y cuantificar Para las dimensiones promedio de las superestructuras de Pt autoensambladas, se empleó la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) (Figura 15). El espectro DLS presentado en la Figura 12f demuestra claramente la ausencia de PtNP individuales en la muestra y la formación de superestructuras submicrométricas con un tamaño hidrodinámico promedio de aprox. 290 nm (promedio Z). Se observa la presencia de un pico amplio, cuya deconvolución muestra dos contribuciones, una que tiene un máximo en aproximadamente 180 nm y la otra en aproximadamente 500 nm, en estrecha proximidad con el ancho y la longitud medidos a partir de las imágenes SEM (Figura 12b).

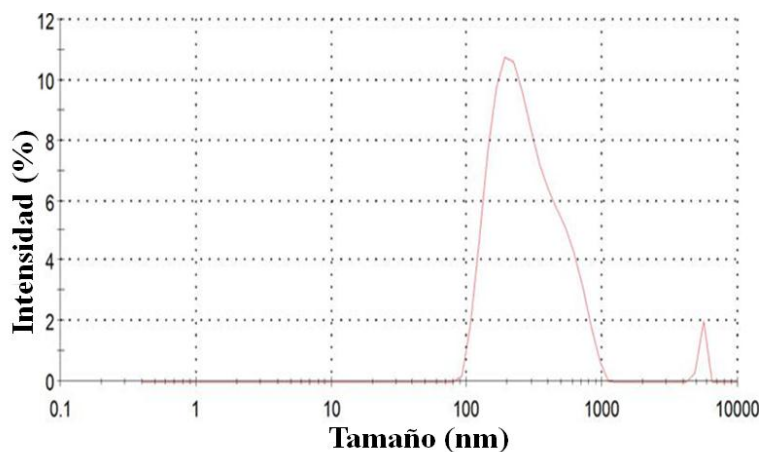


Figura 14 Distribución del tamaño de partícula de los SA-PtNP (enjuagados y redispersados en agua doblemente desionizada) medidos mediante dispersión dinámica de la luz.

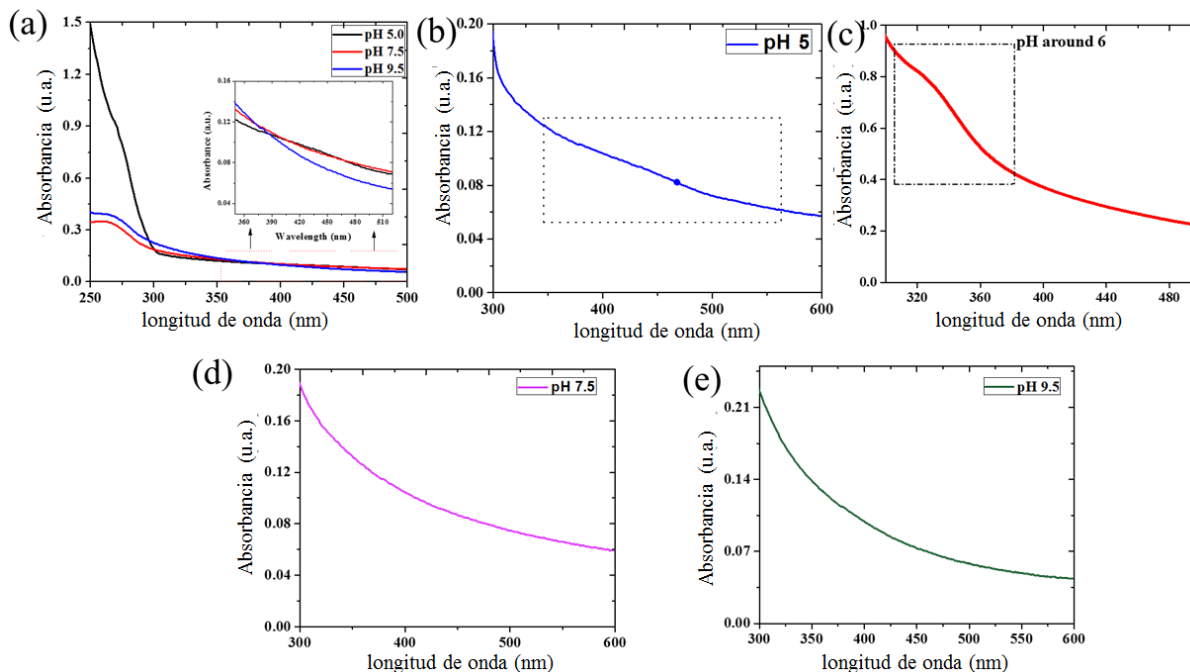


Figura 15. (a) Espectros de absorbancia UV-vis de PtNP en función de pH 5, 7,5 y 9,5. La desfragmentación a pH más alto (7,5 y 9,5) da como resultado la desaparición del segundo pico de absorbancia (pico característico correspondiente a las estructuras auto-ensambladas). (b-e) Para la comparación se presenta una vista ampliada de pH 5, 6, 7.5 y 9.5.

Para la fabricación de superestructuras de platino 2D, utilizamos una solución acuosa de extracto CAS. El extracto orgánico actuó tanto como reductor de iones Pt^{4+} en la solución acuosa de H_2PtCl_6 como agente estabilizante para los PtNPs formados. Como ha sido informado por Tang et al. [40], los extractos acuosos de CAS contienen fitoquímicos con uno o más grupos hidroxilo.

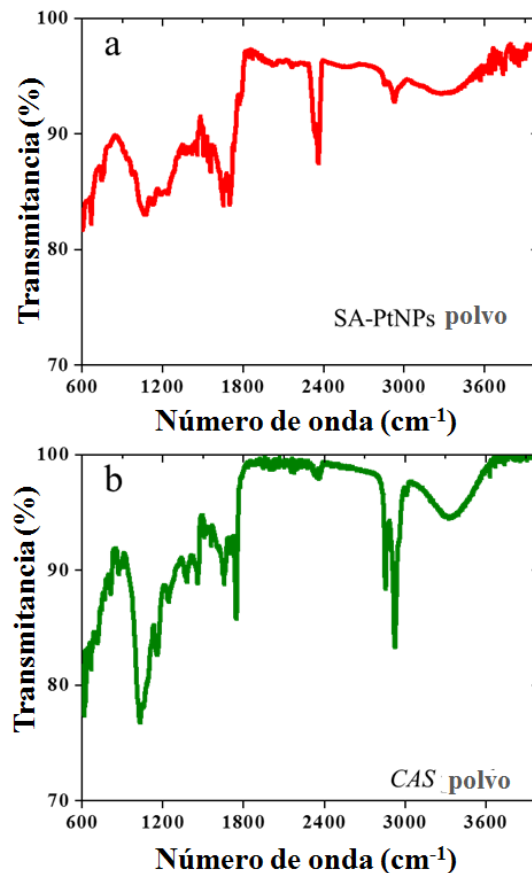


Figura 16. Espectros de FTIR medidos a través del accesorio ATR (a) en forma de polvo SA-PtNP (Centrifugación después de la síntesis verde seguida de enjuague y secado a 400C) y (b) polvo de semilla de Coffea Arábica.

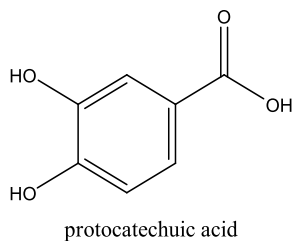
Para verificar los mecanismos propuestos para la formación y el autoensamblaje de PtNP, se registraron espectros FTIR del polvo CAS recién molido (Figura 16a) y las superestructuras de Pt fabricadas (enjuagadas, filtradas y secadas) en el rango espectral de 600 a 4000 cm⁻¹. Como se puede observar, el espectro FTIR del polvo CAS reveló una amplia banda de absorción entre 3000 y 3500 cm⁻¹, alcanzó su punto máximo alrededor de 3345 cm⁻¹, lo que puede atribuirse a los grupos hidroxilo de compuestos polifenólicos en polvo CAS,

formando parte de la biomasa alrededor de los PtNPs. La notable reducción en la intensidad de esta banda y su menor cambio de energía (3300 cm^{-1}) en el espectro FTIR de las superestructuras de Pt (Figura 16b) indican no solo la presencia de biomasa orgánica alrededor de los PtNPs formados, sino también la participación de ácido *protocatechuic* en la reducción de iones Pt^{4+} y su posterior oxidación.

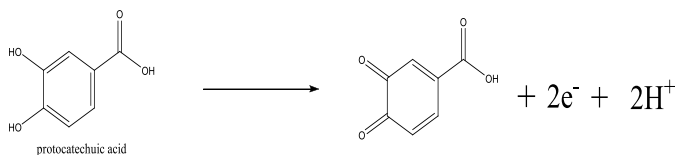
Las bandas de absorción a 2925 y 2851 cm^{-1} en el espectro FTIR del polvo CAS pueden asociarse a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-H del ácido *protocatechuic* y los polifenoles, que se redujeron sustancialmente después de la reacción debido a la oxidación y esterificación, respectivamente. Una reducción drástica en la intensidad de la banda asociada al estiramiento de C-H en el espectro FTIR de las SA-PtNPs (superestructuras de Pt) demuestra claramente la participación del ácido *protocatechuic* en el proceso de reducción de iones Pt^{4+} . La banda de absorción débil apareció alrededor de 2350 cm^{-1} tanto en el espectro FTIR del extracto de CAS como en las muestras de SA-PtNPs está asociada a la vibración de estiramiento fuera de fase de $-\text{COO}$. La banda apareció alrededor de 1701 cm^{-1} para la muestra de SA-PtNPs que corresponde a la vibración de estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del resto de 1,2-benzoquinona presente en el ácido *protocatechuic* oxidado. Por otro lado, la banda de absorción que aparece alrededor de 1558 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento fuera de fase del grupo carboxilato de ácido *protocatechuic*, unido a las PtNP. La banda a 1072 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento fuera de fase C-C-O en el poliol. Finalmente, la aparición de bandas de absorción alrededor de 1240 y 750 cm^{-1} en la muestra de SA-PtNPs, que corresponden a la vibración de estiramiento de C-O y la vibración de $-\text{CH}$ en el anillo aromático del fenol, indica claramente la participación de compuestos fenólicos de CAS en la formación de superestructuras de Pt.

Posible mecanismo de formación para nanopartículas de platino auto-ensambladas (SA-PtNP)

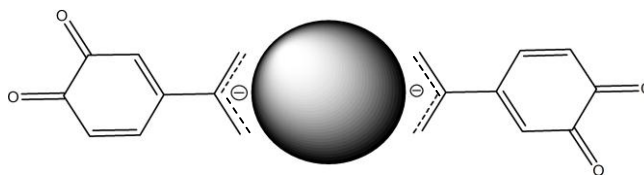
Los fitoquímicos que contienen grupos hidroxilo, como los ácidos protocatechuicos (Esquema 10), se oxidan al calentarlos, para formar quinonas dejando dos electrones y dos iones de hidrógeno (Esquema 11). Mientras que los electrones producidos en el proceso de oxidación del ácido protocatechuico reducen los iones Pt^{4+} en su solución precursora acuosa a Pt^0 , formando PtNPs, las quinonas (ácidos protocatechuicos oxidados) con grupos de cabeza carboxílicos protegen los nanocristales recién formados de la aglomeración a través de la interacción electrostática entre grupos carboxílicos cargados negativamente y la carga positiva en la superficie de PtNPs recién formados (Esquema 12). Este proceso de reducción y estabilización también puede explicarse sobre la base del principio ácido-base ácido-blando (HSAB) [41].



Esquema 10. Estructura molecular del ácido protocatechuico (*protocatechuic acid*) que contiene grupos laterales OH.

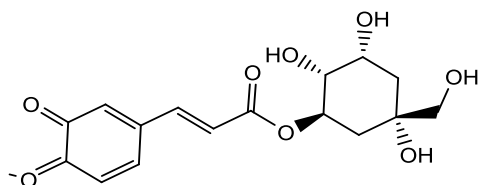


Esquema 11. Oxidación del ácido protocatechuico y proceso de reducción de iones Pt.



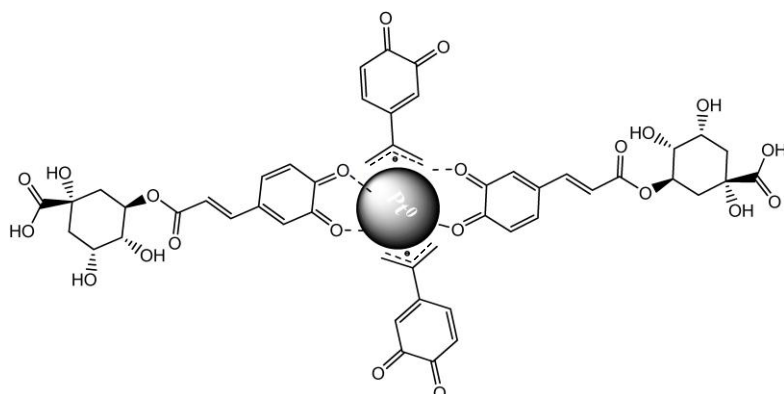
Esquema 12. Estabilización de PtNP por ácido protocatecuico oxidado a través de la interacción electrostática

Por otro lado, los grupos hidroxilo del ácido protocatechuico y otros fitoquímicos del extracto de CAS también funcionan como ligandos duros que, en contacto con iones metálicos, no forman complejos metálicos [42]; en cambio, reduzcan para formar nanopartículas. Sin embargo, durante la reducción de iones Pt, los grupos hidroxilo se convierten en grupos ceto (Esquema 11) que actúan como ligandos blandos [42]. Estos ligandos blandos se coordinan con la superficie de las nanopartículas metálicas a través de la interacción electrostática para estabilizarlos, mientras que sus extremos carboxílicos forman enlaces químicos (reacción de esterificación) con otros fitoquímicos como el polifenol que contienen grupos OH (Esquema 13).



Esquema 13. Vinculación (esterificación) del ácido protocatechuico oxidado con polifenol.

De hecho, todas las interacciones discutidas anteriormente dan como resultado la formación de una cadena orgánica bien definida alrededor de los NP metálicos formados (Esquema 14).



Esquema 14. Estabilización de nanopartículas de Pt a través de interacciones electrostáticas entre las partículas metálicas y el ácido protocatecuico oxidado (esterificado y no esterificado).

Una proximidad cercana de tales NP metálicas cubiertas con moléculas orgánicas da como resultado la formación de una red orgánico-inorgánica bien definida o una red a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos hidroxilo de la molécula de éster y los átomos de oxígeno de las quinonas, como se muestra esquemáticamente en la Figura 17).

La hipótesis mencionada anteriormente de estructuras autoensambladas se verificó mediante desfragmentación realizada en función del pH. Como el pH original del extracto de CAS era de ~ 6, la centrifugación y resuspensión de las partículas en agua DD revela un pH de alrededor de 6.5. Se encuentra que aumentar el pH a más de 7.5 desfragmenta los SA-PtNP de tamaño submicrométrico (los estudios de absorción se muestran en la Figura 14).

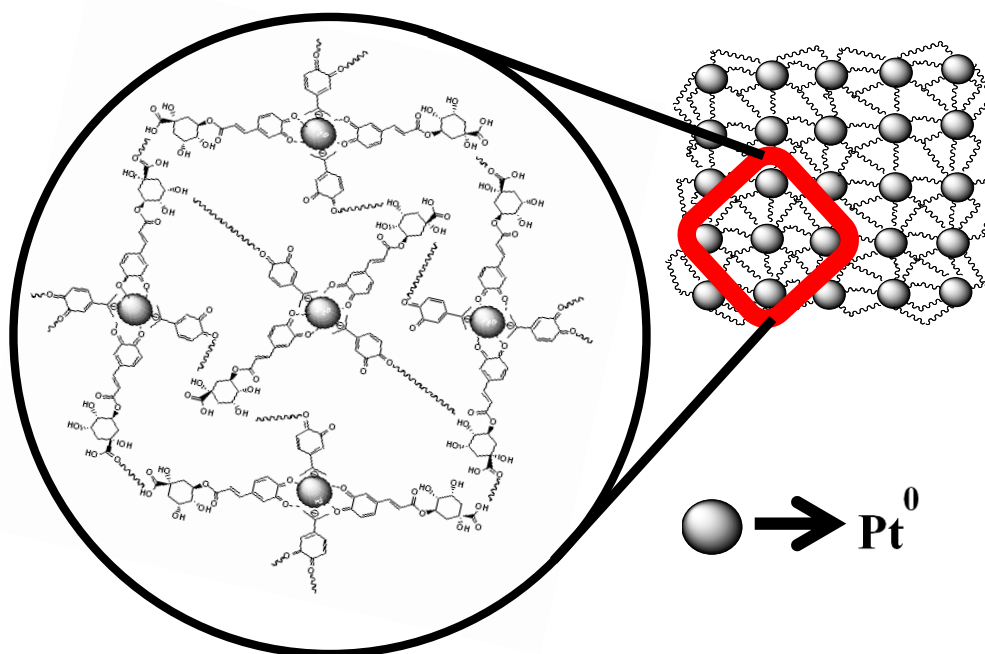


Figura 17 Presentación esquemática de la formación de una red orgánico-inorgánica (red) a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos funcionales orgánicos y la formación de superestructuras de Pt auto-ensambladas en 2D.

4.4 Nanopartículas de oro mediadas por extracto de semillas de *Persea americana* (aguacate)

Para obtener Au NPs de tamaño pequeño, las concentraciones de extracto de sal de Au y AS se variaron para una concentración fija de extracto de AS y sal de Au respectivamente. En general, el extracto de AS se usó como un agente verde reductor cum-estabilizante para preparar AuNPs con diferentes picos SPR controlando los parámetros de reacción. La Figura 18 presenta los espectros de absorción de las nanopartículas coloidales de Au sintetizadas a diferentes

concentraciones de extracto de sal de Au y AS con volumen final fijo de la solución (sal de Au: extracto de CA = 1:2), de las mezclas de reacción (Figura 18). La formación de pequeñas nanopartículas de Au es clara por la aparición de bandas LSPR características en los espectros de absorción respectivos. Aunque la posición de la banda LSPR en las muestras fabricadas (al aumentar la concentración del extracto de AS) mostró un corrimiento azul en la longitud de onda de absorbancia de 0.1 a 1g/100 ml, la observación de un pico relativamente más amplio de 2 a 4g/100 ml se atribuye a la formación de AuNPs de mayor tamaño. Por otro lado, se encuentra que varía de manera bastante sistemática al tiempo que aumenta la concentración de sal de Au a una concentración fija de extracto de AS (Figura 18a).

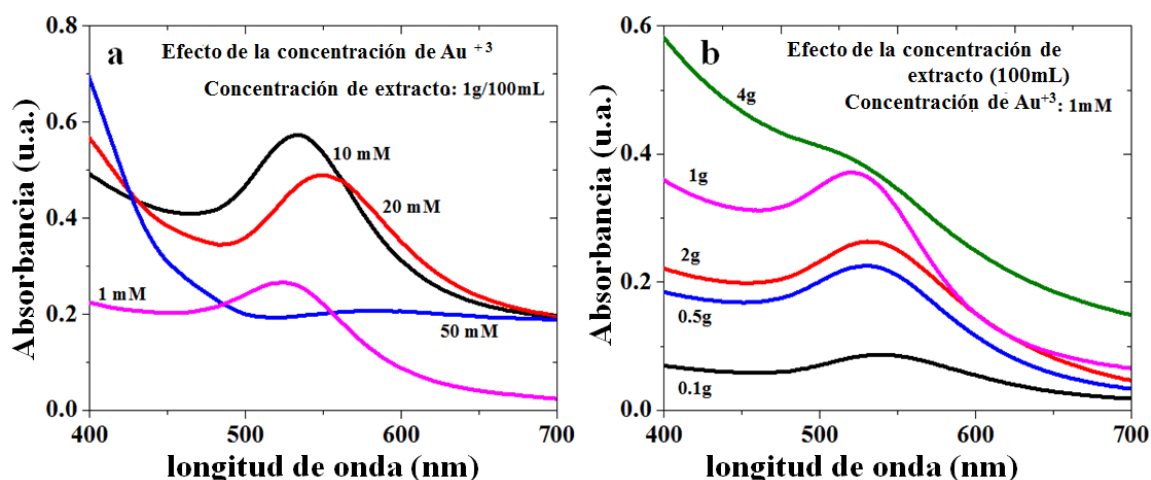


Fig. 18 Espectros de absorción UV-visible de los Av-AuNP coloidales mediante el control de las concentraciones de (a) ión Au⁺³ (es decir, el extracto de semilla de aguacate preparado se mantiene constante 2 ml) y (b) el extracto de semilla varía de 0.1 a 4 g / 100 ml (es decir, concentración de iones Au⁺³ mantenida como 1 mM).

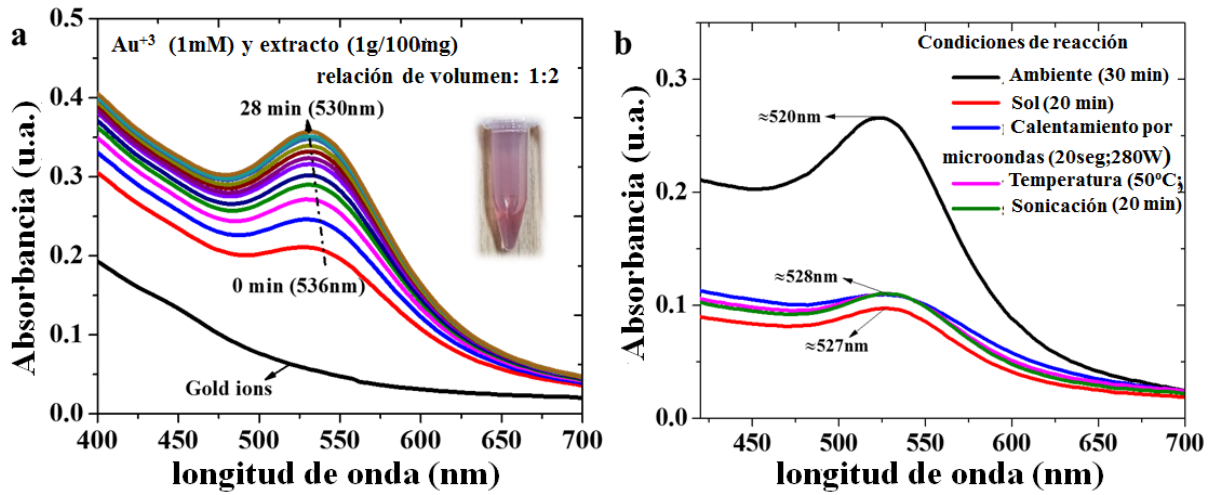


Figura 19 (a) Monitoreo en tiempo real de la síntesis de Av-AuNP (sal Au + 3 1 mM reducida con 1 g / 100 ml de extracto AS con relación de volumen 1: 2) en espectroscopía de absorbancia UV-vis y (b) efecto de controlar las condiciones externas en la formación de Av-AuNPs.

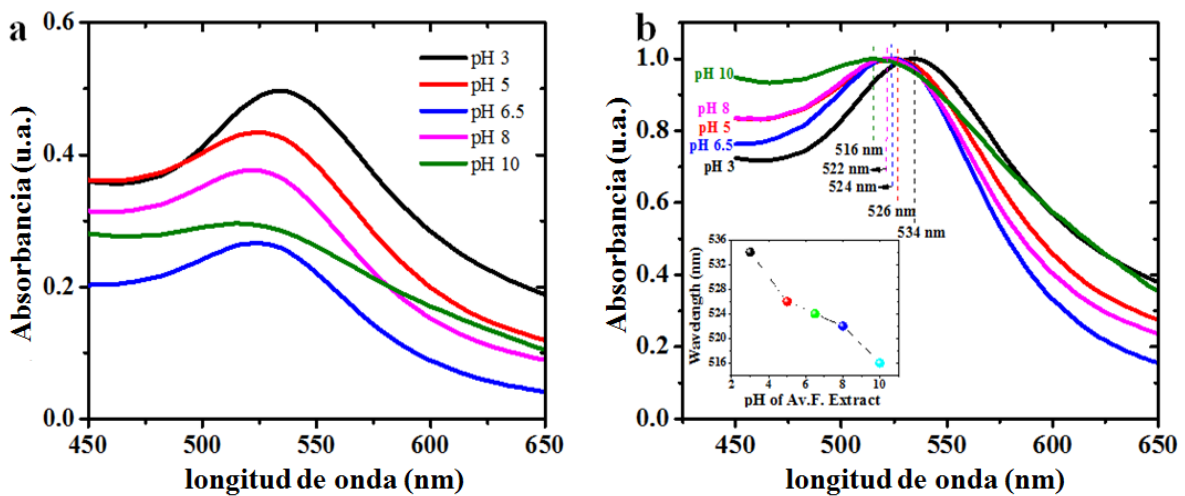


Figura 20. (a) Espectros de absorbancia UV-visible y correspondientes (b) estudios de absorbancia normalizados de Av-AuNP coloidales preparados a diferentes

valores de pH de las mezclas de reacción (el recuadro muestra los valores de pH del extracto de semilla de aguacate frente a la longitud de onda de los estudios de absorbancia)

La Figura 19a muestra el monitoreo en tiempo real del proceso de formación de AuNPs mediante espectroscopía de absorción. Aunque antes de la adición de extracto de AS (Figura 19a; línea negra inferior) no se observó un pico de absorción con la solución de iones Au^{+3} , la adición de extracto de AS revela un incremento gradual en la intensidad de absorción con un cambio azul en la longitud de onda de 536 a 530 nm en un lapso de 28 min. La longitud de onda de absorción correspondiente a las partículas formadas en oscuridad (alrededor de 530 nm) mostró una variación de aproximadamente 10 nm con respecto a las formadas a la luz del día (520 nm). Del mismo modo, para la misma reacción en relación de volumen 1:2, hay un cambio observable en las bandas SPR cuando las condiciones de reacción (como sonicación, tratamiento térmico y exposición a la luz solar) se cambian. Además, los Av-AuNPs sintetizados con tratamiento térmico con microondas (280 W; 20 s), manto calefactor (50 °C; 10 min), sonicación (20 min) y bajo la luz solar (20 min) mostraron casi la misma longitud de onda de absorbancia (aproximadamente 528 nm) acompañada con una diferencia en la amplitud del pico. Al comparar todas las condiciones mencionadas anteriormente para la preparación de las NPs de Au, se encuentra que la banda SPR alcanza la longitud de onda más baja alrededor de 520 nm bajo la luz del día normal. En general, los desplazamientos rojos de la banda SPR [5] indican el incremento de tamaño de los NPs formadas, que se encontró en el presente estudio a concentraciones más altas de extracto de iones Au^{+3} /AS, así como las condiciones de reacción que imparten la energía cinética a los reactivos.

Además, sintetizamos Av-AuNPs de diferentes tamaños al variar el pH del extracto de semilla de aguacate. Se ve que el pH del extracto de semilla de aguacate juega un papel fundamental para controlar la morfología y el tamaño de las nanopartículas de Au. La Figura 20 presenta los espectros de absorción óptica UV-visible de los Av-AuNPs sintetizados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción por reducción de extracto de aguacate (Figura 20a) y sus espectros de absorción normalizados (Figura 20b). La formación de Av-AuNPs de tamaño pequeño es muy clara por la aparición de bandas de resonancia de plasmón superficial (SPR) características en los espectros de absorción respectivos. Mientras que la posición de la banda SPR en los Av-AuNPs sintetizados varió de manera sistemática con el aumento del pH de la reacción. Sin embargo, en promedio, los AuNPs fabricados usando el proceso de reducción del extracto de semilla de aguacate son sustancialmente más pequeños que el extracto de café arábica y sus contrapartes de Turkevich previamente reportados [9]. Por lo tanto, estas muestras se analizaron en microscopio electrónico de transmisión.

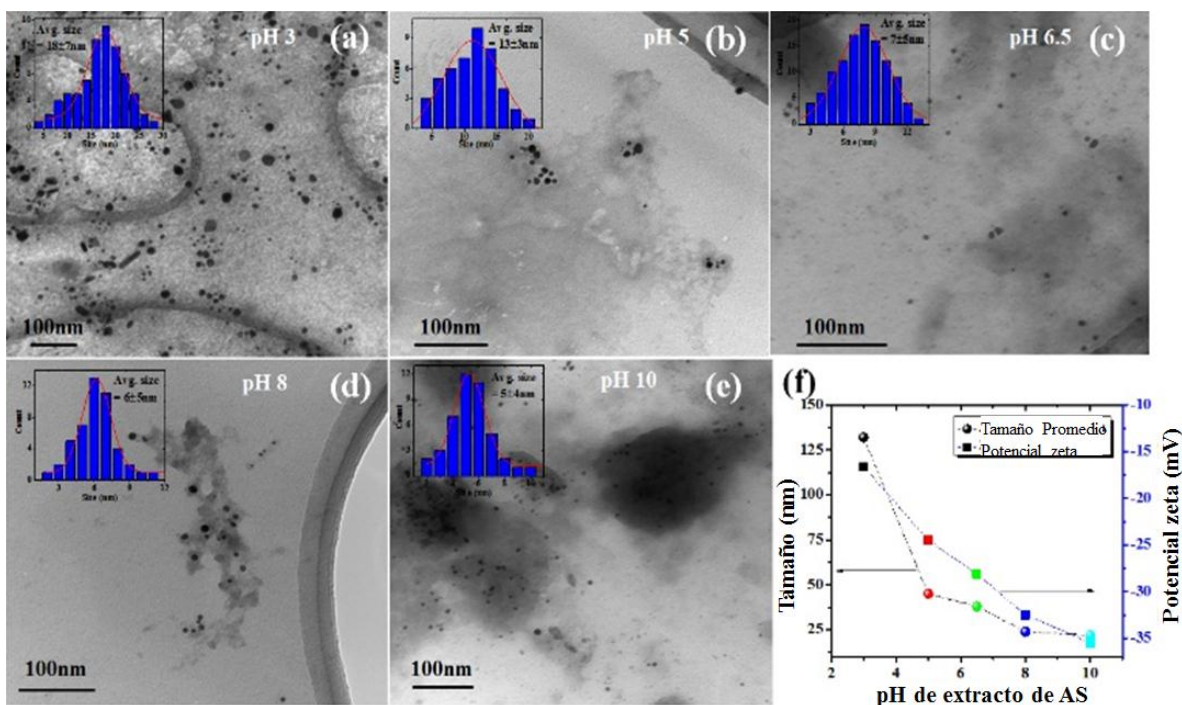


Figura 21. (a – e) imágenes TEM, y (f) distribuciones de tamaño promedio y sus correspondientes valores de potencial zeta de Av-AuNP a pH 3, 5, 6.5, 8 y 10 respectivamente (el recuadro muestra el análisis de distribución de tamaño de valor de pH correspondiente).

Como se puede observar en las imágenes TEM presentadas en la Figura 21, todas las muestras fabricadas contienen AuNPs bien dispersos. Mientras que las NP preparadas son de forma no esférica, contienen múltiples facetas, con presencia ocasional de límites gemelos. Cabe destacar que la morfología y la forma de los NP dependen en gran medida del pH del extracto de semilla de aguacate. Los Av-AuNPs fabricados son anisotrópicos abundantes con formas irregulares, incluidos los NP esféricas. Mientras que a pH = 3 (Figura 21a) de la solución de extracto de semilla de aguacate produce partículas más grandes, tal vez debido a la limitada accesibilidad del agente estabilizante (grupos hidroxilo), a pH = 10 produce NPs cuasi esféricos con tamaños más pequeños (Figura. 21e). A partir de las imágenes

TEM, es posible controlar la forma de la anisotropía y el tamaño de las nanopartículas utilizando extracto de semilla de aguacate mediado por el control del pH del agente verde reductor y estabilizador.

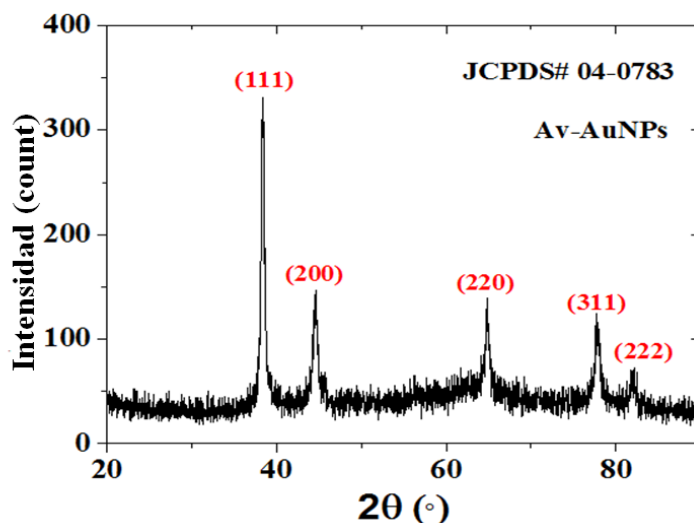


Figura 22. Patrón XRD de Av-AuNP como se preparó usando una relación volumétrica 1: 2 de sal Au + 3 (10⁻³) y extracto de semilla de aguacate (1 g / 100 ml).

Las distribuciones de tamaño estimadas de los AuNPs medidos con DLS presentados en la Figura 21f indican que los tamaños promedio están muy lejos de los valores estimados de su estudio de DLS, esto puede deberse a la presencia de biomasa rodeada por la nanopartícula. Además, para conocer la carga superficial de los AuNPs preparados, se llevaron a cabo estudios de potencial zeta (Figura 21f), que revela que el potencial superficial de los NP está aumentando con los valores de pH más bajos a más altos. A partir de estos estudios podemos observar el bajo potencial superficial de AuNPs fabricados a pH = 3, debido al bajo potencial en la superficie de los NP existe la posibilidad de aglomerar, que coinciden con las imágenes TEM. De manera similar, a pH = 10 hay una potencial zeta más alto que significa la mayor estabilidad de los AuNPs preparados.

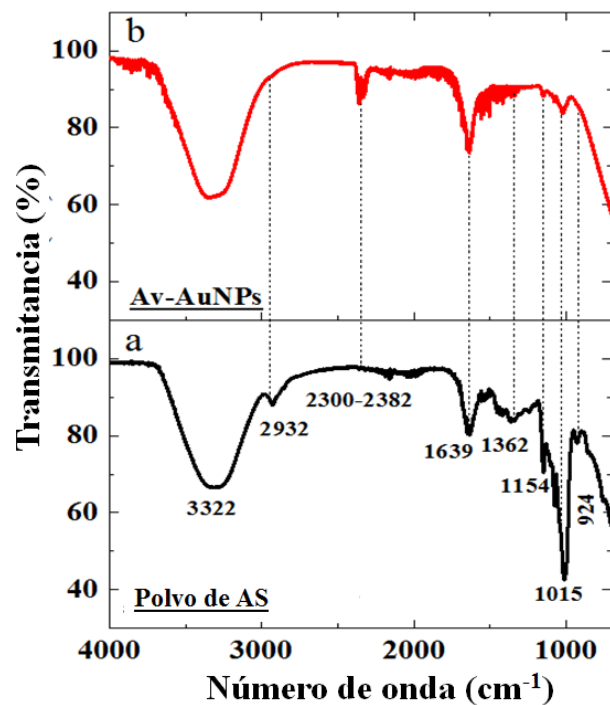


Figura 23. Espectros FTIR (a través del accesorio ATR) de (a) polvo de extracto de semilla de aguacate y (b) polvo de Av-AuNPs.

La cristalinidad de las Av-AuNPs preparadas sintetizadas usando extracto de semilla de aguacate y sus patrones de difracción de rayos X en polvo (XRD) se muestran en la Figura 22, donde los patrones de difracción revelaron picos agudos y bien definidos alrededor de 38.4° , 44.6° , 64.8° , 77.8° y 81.9° , correspondientes a (111), (200), (220), (311) y (222) planos de oro metálico en fase fcc (JCPDS # 04-0783). La cristalinidad y los tamaños de grano promedio de Av-AuNPs se estimaron utilizando la relación de Debye-Scherrer, lo que da como resultado un valor de $D \approx 12$ nm [5].

El espectro FTIR del extracto de semilla de aguacate (Figura 23a) revela las bandas características ubicadas alrededor de 3322 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} ,

1362 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} y 924 cm^{-1} correspondientes a banda de estiramiento -OH, alcanos estirados simétricos -H-C-H, estiramiento asimétrico N = O (nitrato), estiramiento C=N y -C-C=N asimétrico y flexión simétrica, respectivamente. Las bandas correspondientes se han atribuido a la presencia de fitoquímicos en el extracto de AS [23,24]. De manera similar, las bandas FTIR de Av-AuNPs preparadas muestran la presencia de todas las bandas comunes al extracto de AS, excepto una nueva formación de banda ancha a 2300-2382 cm^{-1} (Figura 23b) que puede corresponder a la banda de estiramiento C-O. Además, las bandas a 2932 y 924 cm^{-1} (Figura 23a) desaparecen después de la formación de NP. La aparición de las bandas en los Av-AuNPs, con 1015 y 1154 cm^{-1} como intensidad máxima, disminuyó en comparación con los picos de extracto de AS, lo que sugiere que los grupos funcionales correspondientes a estas bandas podrían ser responsables de la reducción de iones Au^{+3} a AuNPs. La banda a 1154 cm^{-1} corresponde a la separación de N-X (X = NH_2) sugiere la presencia de estos fitoquímicos en la superficie de los Av-AuNPs sintetizados [5].

El posible efecto de los valores de pH controlados por extracto de semilla de aguacate en el control de tamaño de los AuNPs se ha representado esquemáticamente en la información complementaria Figura 24.

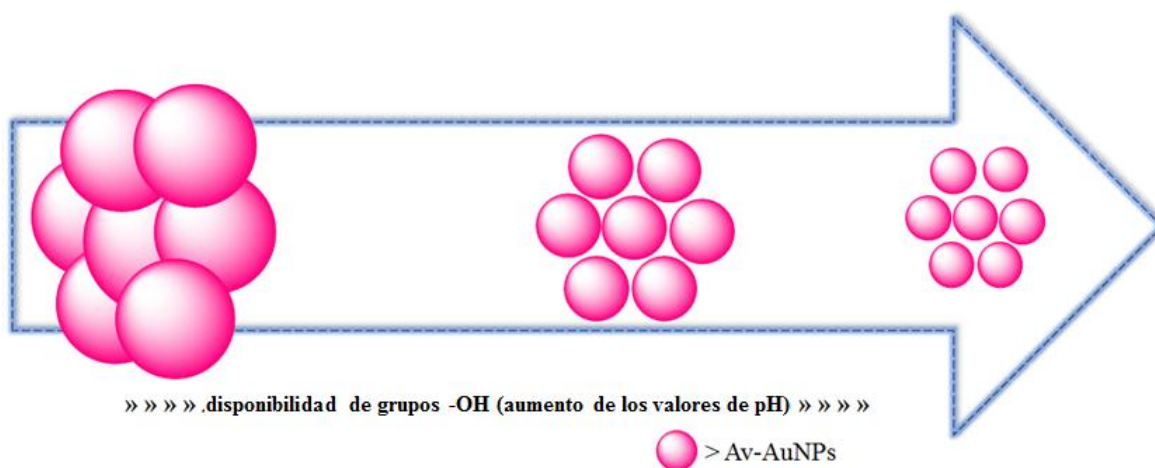


Figura 24 El posible efecto de los valores de pH controlados por extracto de semilla de aguacate en el control de tamaño de los AuNPs.

4.5 Estructuras híbridas de nanopartículas de platino y sílice porosa biogénica

Las imágenes de TEM de las muestras presentadas en la Figura 25 revelan claramente la formación de PtNP ensamblados en un sustrato de sílice 3D en todas las muestras híbridas. Como se puede observar, los PtNP de un rango de tamaño de 2.0-2.5 nm se ensamblan sobre los sustratos de sílice porosos, en buena concordancia con los valores de tamaño de partícula estimados a partir de sus espectros de DRX. La buena cristalinidad de los PtNP pequeños se refleja en su ordenamiento atómico observado en las imágenes TEM de alta resolución (HRTEM) presentadas como recuadros de la Figura 25 (a, b y c). Debe notarse que la reducción de iones de PtCl_6^{2-} y la formación de NP de Pt sobre los sustratos de sílice biogénica porosa se realizaron a temperatura ambiente.

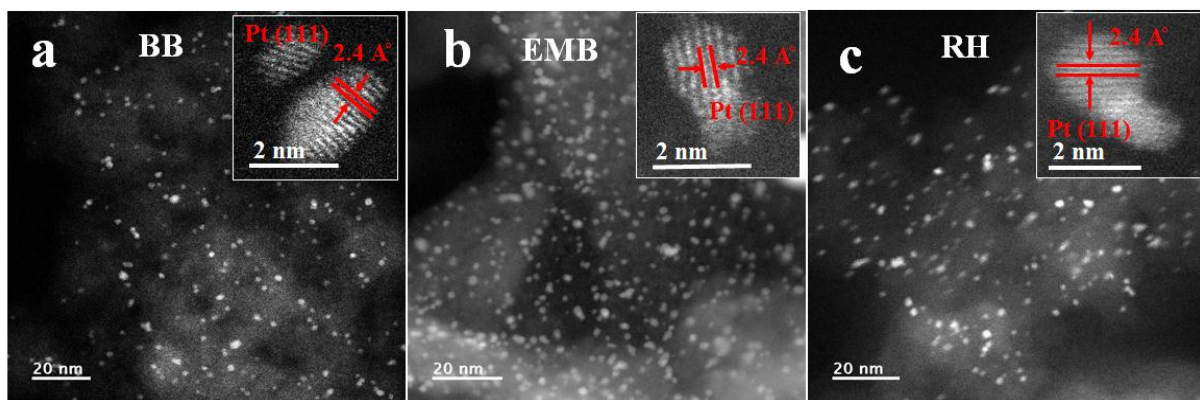


Figura 25. Imágenes típicas de TEM de (a) Pt-BBSiOx, (b) Pt-EMSiOx y (c) catalizadores de Pt-RHSiOx que demuestran la formación de pequeños PtNP en

sustratos de sílice biogénica 3D. Los recuadros muestran imágenes HRTEM típicas de PtNP formadas sobre sustratos de sílice correspondientes.

Los patrones de XRD de los catalizadores híbridos se registraron para estudiar la cristalinidad de los PtNP soportados sobre sílice biogénica (Figura 26 (a) - (c)). Como se puede observar, todas las muestras revelaron una amplia banda de difracción alrededor de (220) correspondiente a sustratos de sílice amorfa, aparte de varios picos de difracción agudos, característicos del platino en la fase cristalina cúbica centrada en la cara (fcc), que aparecen alrededor de 40.0° , 46.6° , 63.14° y 80.34° y que corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) (JCPDS # 87-0647). Si bien la intensidad de los picos de difracción asociados a las PtNP cristalinas fue comparable en las muestras de Pt-RHSiOx y Pt-BBSiOx, la intensidad de los picos de difracción en la muestra de Pt-EMSiOx fue menor probablemente debido a su mayor área superficial y alto porcentaje del contenido de Pt en comparación con otras dos estructuras híbridas de sílice porosa (Pt-RHSiOx y Pt-BBSiOx). El tamaño de partícula promedio de las especies de metales policristalinos calculado utilizando la fórmula de Debye-Scherrer utilizando el pico de difracción más intenso (111) se estimó en ~ 2.3 , ~ 2.5 y ~ 2.4 nm para las muestras de Pt-RHSiOx, Pt-BBSiOx y Pt-EMSiOx, respectivamente.

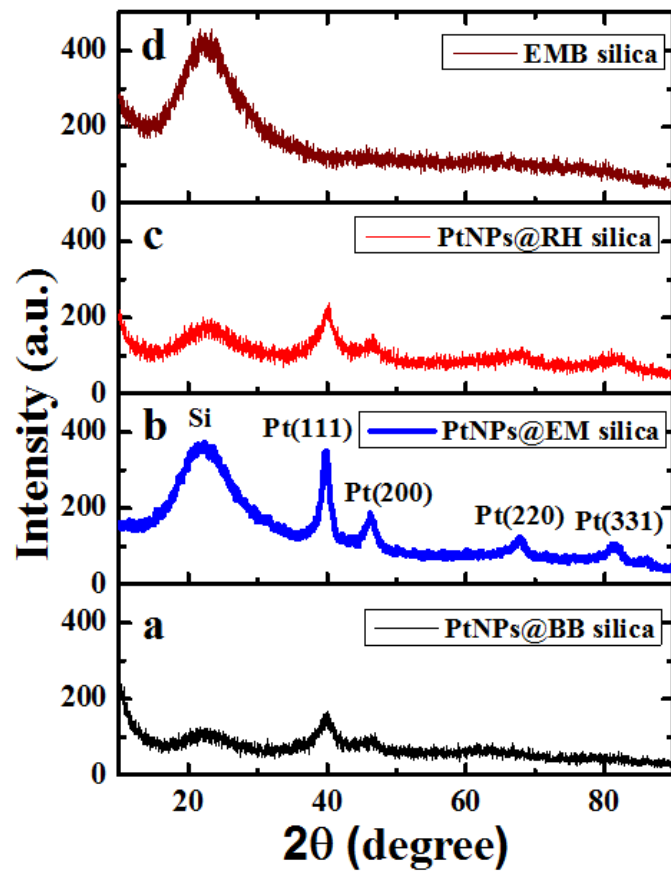


Figura 26. Patrones XRD de PtNPs incorporados biogénicos (a) BB, (b) RH y (c) sílice EMB. Como referencia, el patrón XRD de la sílice EMB mesoporosa prístina (control) se ha proporcionado en (d).

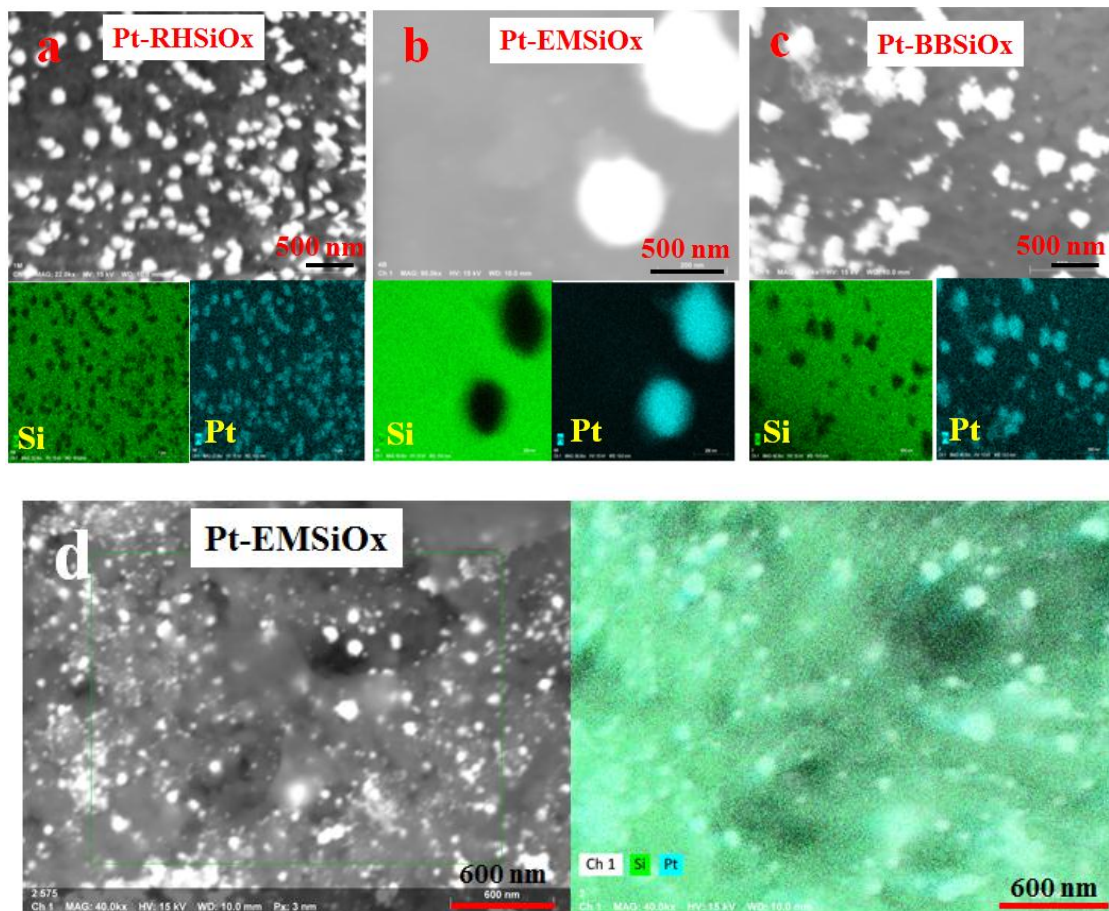


Figura 27. Mapeo EDS de elementos de silicio (Si) y platino (Pt) en los (a) Pt-RHSiOx, (b, d) Pt-EMSiOx y (c) catalizadores híbridos Pt-BBSiOx. Una imagen secundaria de área más grande y una imagen de mapeo EDS superpuesta de señal del catalizador híbrido Pt-EMSiOx se muestran en (d).

Las típicas imágenes de SEM (Figura 27a, d y g, Información complementaria) y el *mapping* elemental EDS (Figura 27, Información complementaria) de los catalizadores híbridos revelaron claramente la formación de Pt NP sobre partículas de sílice submicrométricas. Las imágenes de *mapping* elemental en la Figura 27 revelan la presencia de silicio (Si) y platino (Pt) en el área en estudio.

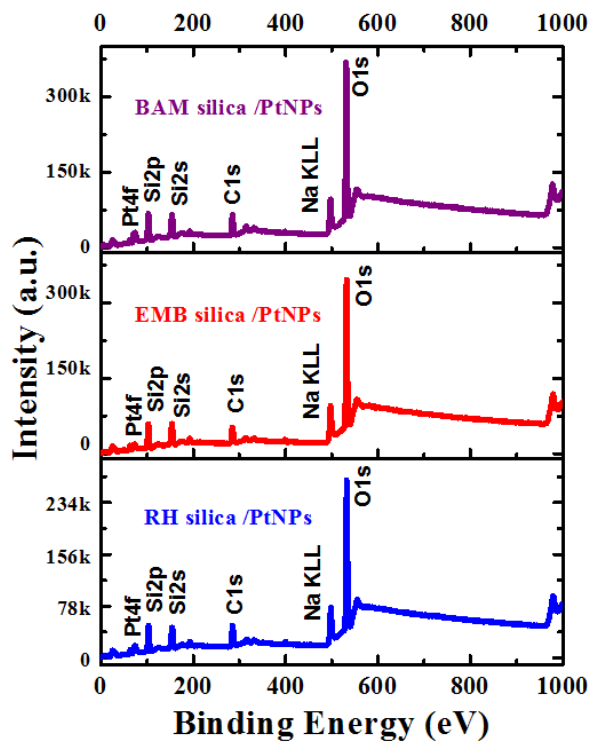


Figure 28. Typical XPS survey spectra of the (a) Pt-BBSiOx, (b) Pt-EMSiOx, and (c) Pt-RHSiOx catalysts.

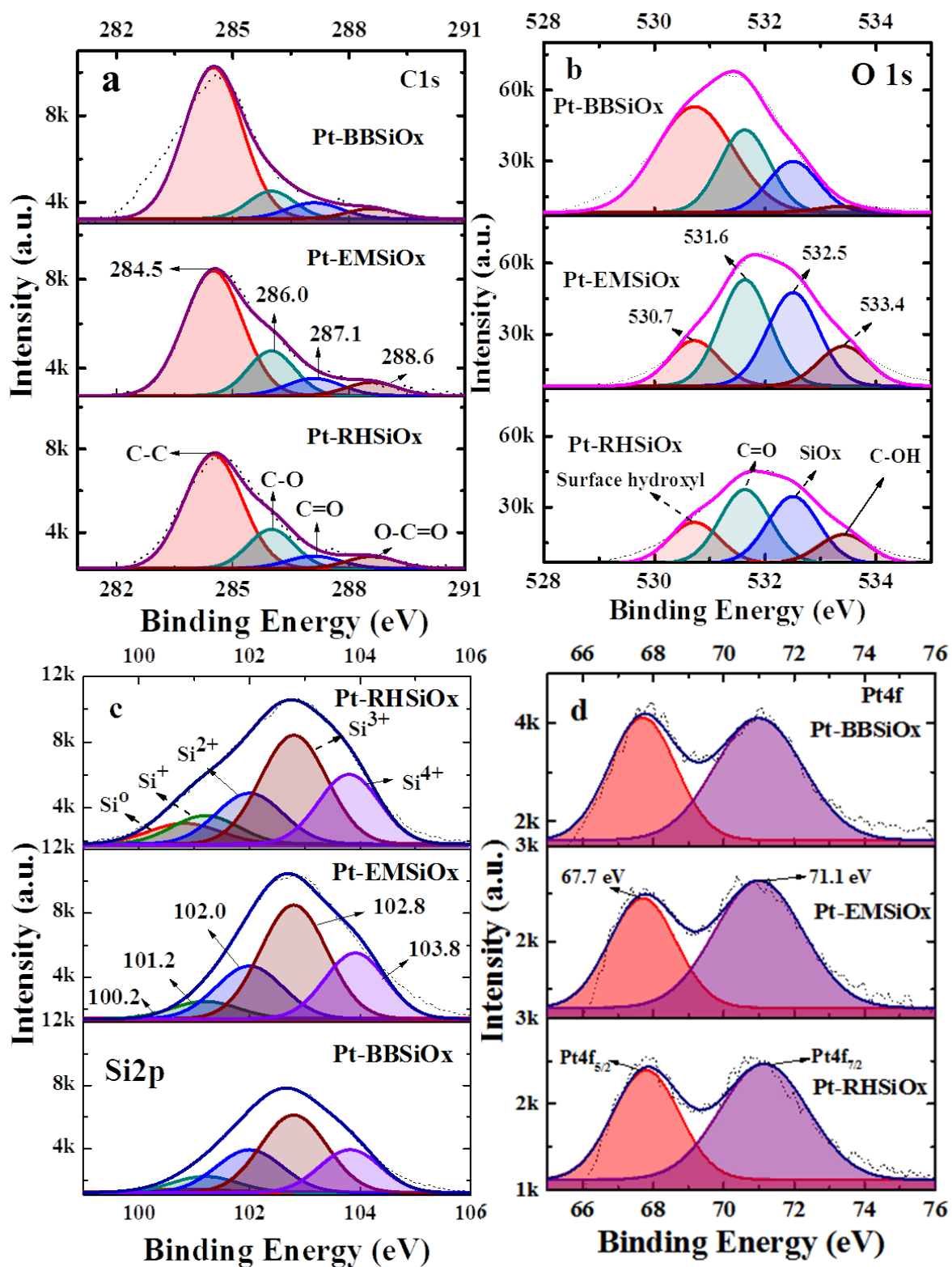


Figura 29. Alta resolución (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Si 2p y (d) Pt 4f emisiones de XPS a nivel de núcleo para los catalizadores híbridos Pt-RHSiOx, Pt-EMSiOx y Pt-BBSiOx.

Se ha utilizado la técnica de caracterización XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) para obtener información sobre el estado de oxidación, el porcentaje atómico de cada elemento presente en los catalizadores híbridos (Figura 28, 29). Para C 1s, los espectros XPS correspondientes a Pt-RHSiOx, Pt-EMSiOx y Pt-BBSiOx se muestran en la Figura 29a, donde la deconvolución de los espectros muestran dos picos centrados alrededor de 284.7 y 287.8 eV y se atribuyeron a los enlaces sp² de C-C y C-O respectivamente [43]. El pico de O 1s de SiO₂ tiene una energía de enlace informada de 533,05 eV. Se ha reportado que la energía de unión de O 1s de C=O está entre 531.5-532.1 eV, mientras que C-OH y/o C-O-C están ubicadas entre 533.6-534.1 eV. El pico ancho a una energía de enlace de 532.6 eV parece encajar bien con SiOx. En Pt-BBSiOx existe un corrimiento a menor energía y baja intensidad de C-OH/C-O-C. Cerofolini *et al.* [44] mostraron de los espectros de Si 2p. Se demostró que una función gaussiana pura tiene el mejor ajuste para todos los picos de óxido. Si-2p_{1/2} y Si-2p_{3/2} se ajustaron primero utilizando estos datos, con una intensidad relativa de 1:2 (Si-2p_{1/2} / Si-2p_{3/2}). Los picos de SiOx (Si⁺, Si²⁺, Si³⁺ y Si⁴⁺) se ajustaron entonces con una función Gaussiana pura. El ancho medio se estableció en alrededor de 0.65 eV como se ha reportado para el Si 2p_{1/2} y Si 2p_{3/2}. Se ha informado que la energía de unión de 2p_{1/2} y 2p_{3/2} está entre 99.0-100.5 eV, mientras que la energía de unión de Si 2p para SiO₂ es de 103.6 eV [43]. Se ha reportado que el cambio químico (EB (Si⁴⁺) - EB (Si⁰)) entre Si 2p_{1/2} y Si 2p_{3/2} es de 0.6 eV con un FWHM de 0.65 eV. Se encontró que los valores de FWHM apropiados para Si₂O, SiO, Si₂O₃ y SiO₂ son 0.8 eV, 1.1 eV, 1.1 eV y 1.2 - 1.5 eV respectivamente. Los espectros XPS de Pt-RHSiOx, Pt-EMSiOx y Pt-BBSiOx se ajustaron a los picos de Si-2p_{3/2} con una energía de enlace de 99.5, 100.6 eV, 101.5

eV, 102.4 eV y 103.5 eV. Los cinco primeros picos corresponden a Si elemental (Si^0), y SiO_2 (Si^{4+}), SiO (Si^{2+}), Si_2O_3 (Si^{3+}). Los espectros de Si 2p se cambiaron de acuerdo con el contenido de Pt (%) (contenido de Pt: Pt-EMSiOx > Pt-RHSiOx > Pt-BBSiOx, Si 2p B.E. 101.2 eV > 102.8 eV > 103.0 (pico ancho)).

En la Figura 29d, se asumió que los dobletes tienen componentes en forma de Gauss (Pt $4f_{5/2}$ y Pt $4f_{7/2}$) con relaciones de intensidad iguales con una separación de aproximadamente 3.4 eV. Los espectros de electrones Pt 4f de todos los sustratos de catalizador se resuelven bien con dos dobletes con Pt $4f_{5/2}$ y Pt $4f_{7/2}$ energías de enlace entre 70.68 y 70.92 eV y entre 73.95 y 74.14 eV. La línea a energías de enlace más bajas se debe sin duda a Pt (II)/(IV) (como Pt metálico), mientras que el componente de energía de enlace mayor se debe a un Pt (II) como PtO. La coexistencia de Pt (II) con Pt (0) es una propiedad interesante, ya que se espera que mejore significativamente el rendimiento catalítico de las estructuras híbridas. La dificultad de determinar exactamente qué grupos que contienen oxígeno está unido al platino se ha reportado anteriormente [43]. En principio, esto podría lograrse considerando las intensidades relativas de los picos O 1s y Pt 4f (Figura 29b, d); sin embargo, la mayoría de los grupos que contienen oxígeno identificados en el XPS están afectados por los oxígenos unidos al soporte de sílice. Por lo tanto, es difícil diferenciar si el oxígeno adjunto proviene de sílice o platino. La Figura 29d muestra el espectro Pt 4f XPS de Pt-RHSiOx, Pt-EMSiOx y Pt-BBSiOx, las intensidades relativas de las especies de platino (Pt^0 y Pt^{2+}) son casi iguales. Los resultados revelan que Pt^0 y las especies de platino oxidado están presentes en casi la misma cantidad en todos los catalizadores. Se cree que los catalizadores con estado de oxidación de Pt^0 proporcionan el sitio activo para la reducción de 4-NP en lugar de las especies de Pt^{2+} [43]. Por lo tanto, tener una buena cantidad de Pt^0 metálico para estos catalizadores basados en platino se requiere para una alta actividad catalítica. Sin embargo, algunas de las energías de

unión de Pt $4f_{7/2}$ observadas para Pt^0 son notablemente más bajas (70.68-70.92 eV) que las de platino en bulto (*bulk*) ($4f_{7/2}$) 71.2 eV [43] o electrodos de carbono platinados ($4f_{7/2}$) 71.2 eV [43]. El menor cambio de energía en la energía de unión corresponde a un aumento en la densidad de carga electrónica en los átomos de platino presentes en los catalizadores preparados. Esto posiblemente se debe a las interacciones de soporte del metal, donde puede haber un cambio de electrones desde el metal al soporte de sílice. Cabe destacar que el valor de la energía de unión de Pt $4f_{7/2}$ es casi similar para todos los catalizadores soportados.

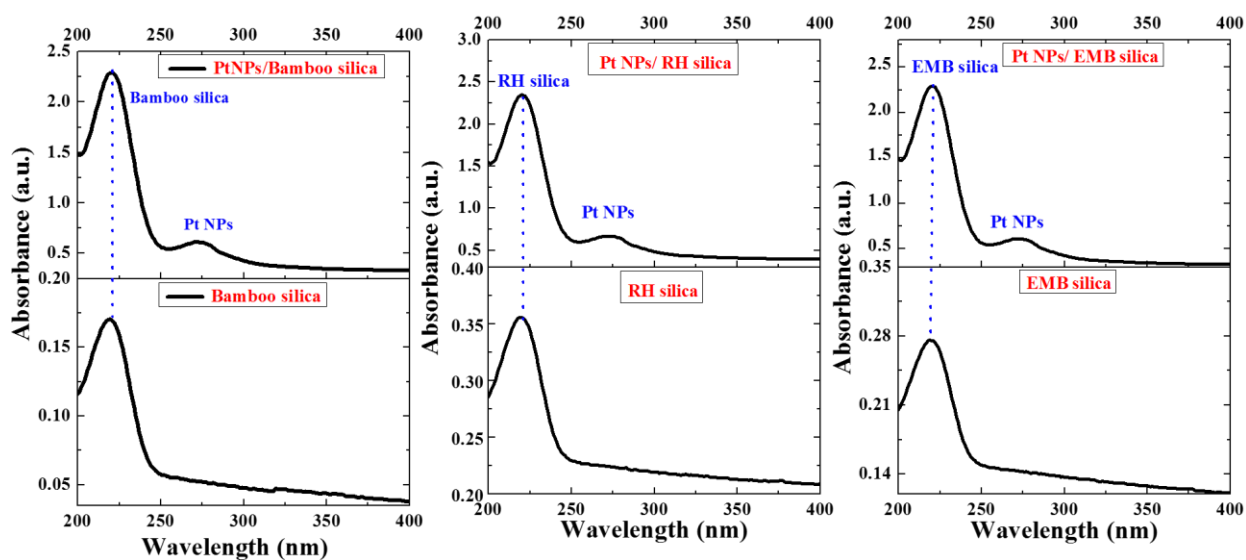


Figura 30. Espectros de absorción UV-vis de coloides Pt NP soportados con sílice mesoporosa preparados con (a) bambú, (b) HR y (c) sustratos de sílice EMB.

Como XPS es una técnica analítica de superficie, su profundidad de información es de aproximadamente 10 nm solamente. Esto nuevamente permite la interferencia de los residuos de precursor en el sustrato, lo que puede resultar en un error positivo en las mediciones cuantitativas. XPS y HRTEM pudieron detectar la mayor parte de la masa de la partícula de soporte, lo que coincide en gran medida

con la estimación del % en peso de Pt. [De TEM, los espectros EDS se tomaron en una escala de 50 nm - Pt-EMSiOx = 1.65%, Pt-RHSiOx = 1.18% y Pt-BBSiOx = 1.06% y de XPS (espectros se tomaron 400 μ m en la muestra) - Pt-EMSOx = 0.82%, Pt-RHSiOx = 0.65% y Pt-BBSiOx = 0.48%]. Cabe señalar que estos resultados acumulativos se pueden usar para la cuantificación de Pt en el nanocompuesto si la concentración de Pt es lo suficientemente "grande". Los espectros de absorción de sustratos de sílice y catalizadores en partículas coloidales se muestran en la información electrónica complementaria Figura 30. Los picos de absorción de resonancia de plasmón característicos de sustratos de sílice y PtNP son 220 y 270 nm, respectivamente.

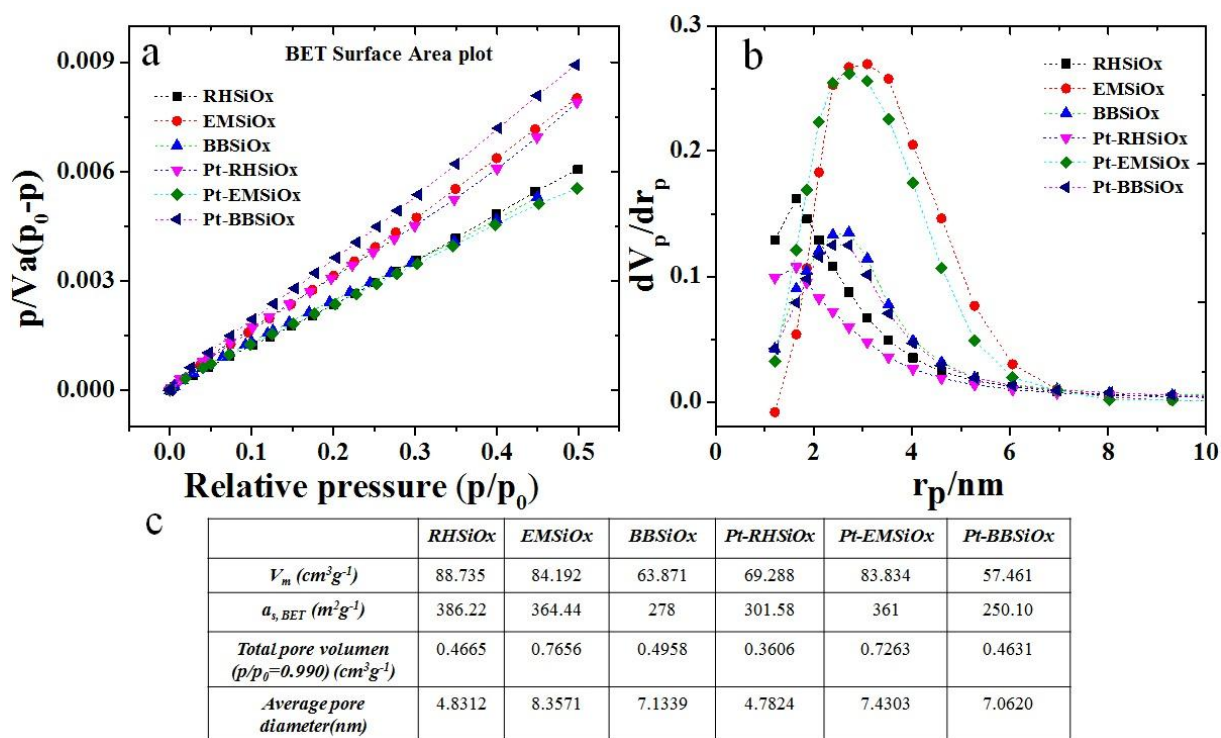


Figura 31. Las propiedades de textura de los sustratos de SiOx porosos biogénicos. (a) análisis de área de superficie BET, (b) distribución del tamaño de poro y (c) parámetros de

textura de nanopartículas de platino antes y después en los tres sustratos de SiOx con sus propiedades.

Las gráficas de estimación del área de superficie BET, la distribución del tamaño de poro y los parámetros de textura estimados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores se presentan en la Figura 31. Como se puede ver, el RHSiOx tiene un área superficial ligeramente mayor que el sustrato de catalizador EMSiOx. Del mismo modo, el EMSiOx tiene poros más grandes y una distribución de tamaño más amplia que los otros dos sustratos. Los resultados indican que el sustrato EMSiOx tiene una mayor posibilidad de filtración profunda, que es una característica importante del sustrato híbrido para sus aplicaciones catalíticas.

Capítulo V

Aplicación

5.1 Nanopartículas de oro (AuNPs) con extracto de semilla de *Coffea Arábica* para rendimiento catalítico en la degradación 4-nitrofenol

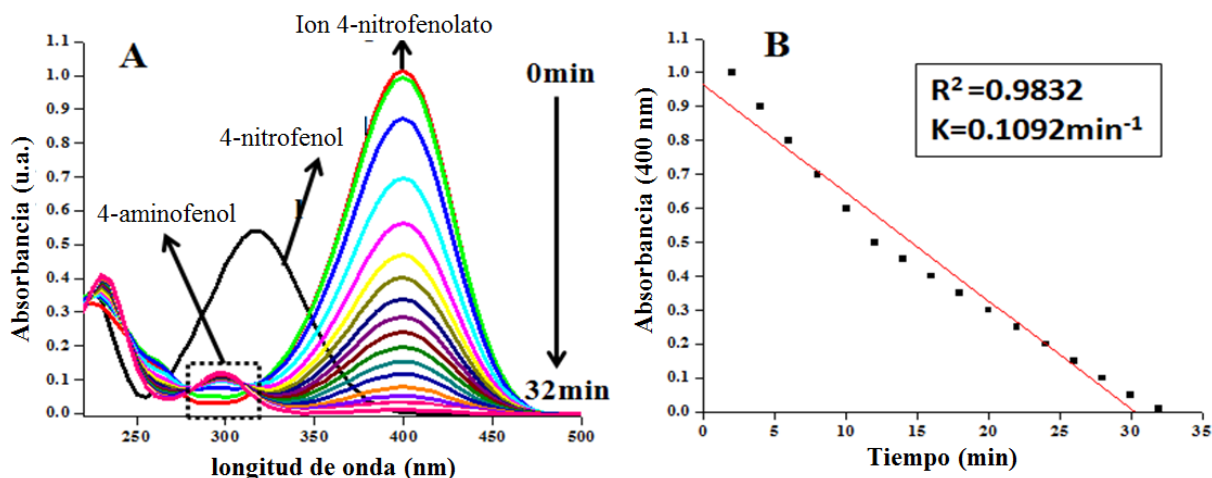


Figura 32. Estudio (a) UV-Visible y (b) cinético de la reducción catalítica de nanopartículas de Au de 4-nitrofenol.

Como el 4-NP en disolución acuosa (10^{-3} M, 2 ml, color amarillo pálido) muestra la máxima absorbancia (λ_{max}) a 317 nm (Figura 32), la adición de NaBH_4 a 4-NP produce un color visual cambio (10^{-3} M; 2 ml; color amarillo intenso) debido a la formación de iones 4-nitrofenolato, es decir, la máxima absorbancia se desplazó de 317 a 400 nm. Con la adición de AuNPs como catalizador (27.8 μg), el pico de absorción a 400 nm disminuye linealmente con un aumento en el tiempo de reacción. La aparición de un nuevo pico de absorción a ~ 299 nm, característico de la formación de 4-aminofenol, confirma la reducción de 4-NP. Finalmente, la reacción se detiene con un cambio visual del color del amarillo oscuro al color menos en 32 minutos. La pendiente del ajuste lineal en la gráfica cinética (Figura 32b) da la constante de velocidad k , indican que las reacciones siguen una cinética de pseudo-primer orden:

$$r = \ln (C_t / C_0) = -kt,$$

con tasa de degradación proporcional a la constante de velocidad (k)

correspondiente a una reacción de pseudo primer orden, y cuyo valor estimado fue de 0.1092 min^{-1} .

5.2 Síntesis verde para el control del tamaño de nanopartículas de Au usando extracto de semilla de *café arábica* para rendimiento catalítico en la degradación 4-nitrofenol y azul de metileno (MB)

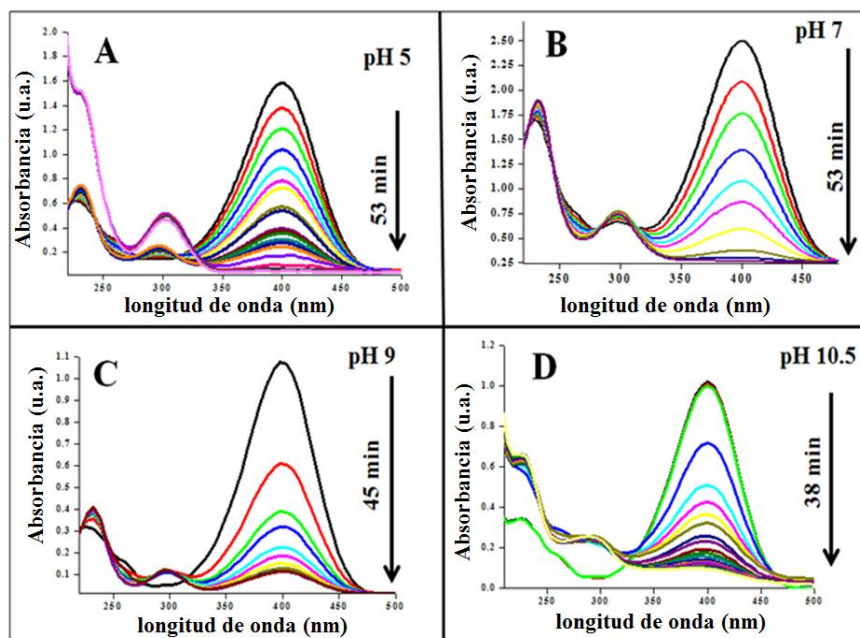


Figura 33. Espectros de absorción de 4-NP dependientes del tiempo para los GAuNPs fabricados a diferentes valores de pH de la reacción por la mezcla.

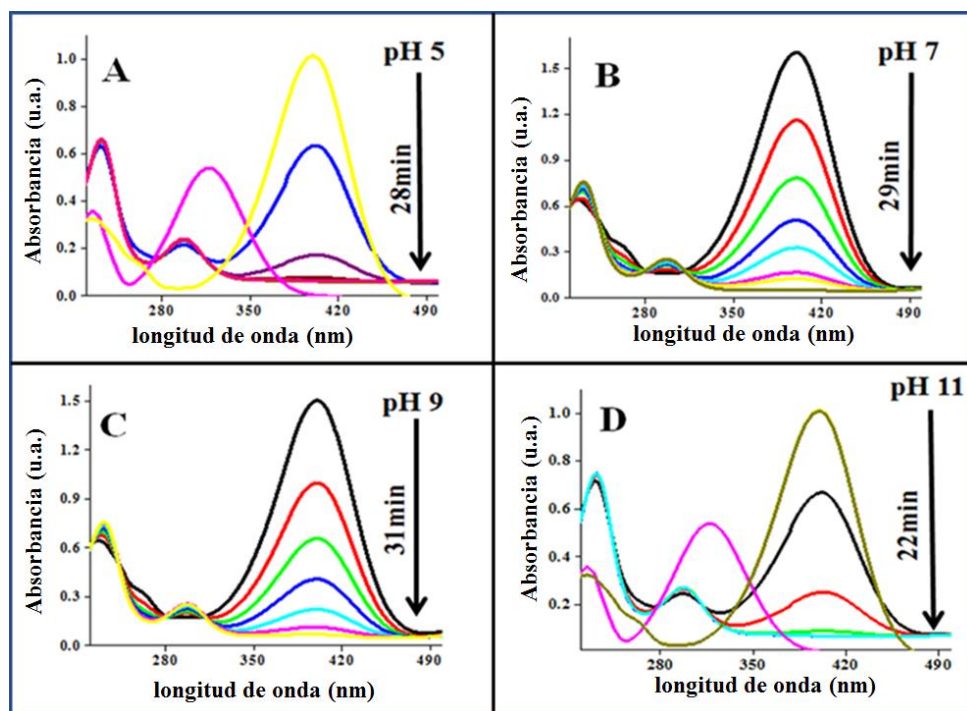


Figura 34. Espectros de absorción de 4-NP dependientes del tiempo para los CAuNPs fabricados a diferentes valores de pH de la reacción por la mezcla.

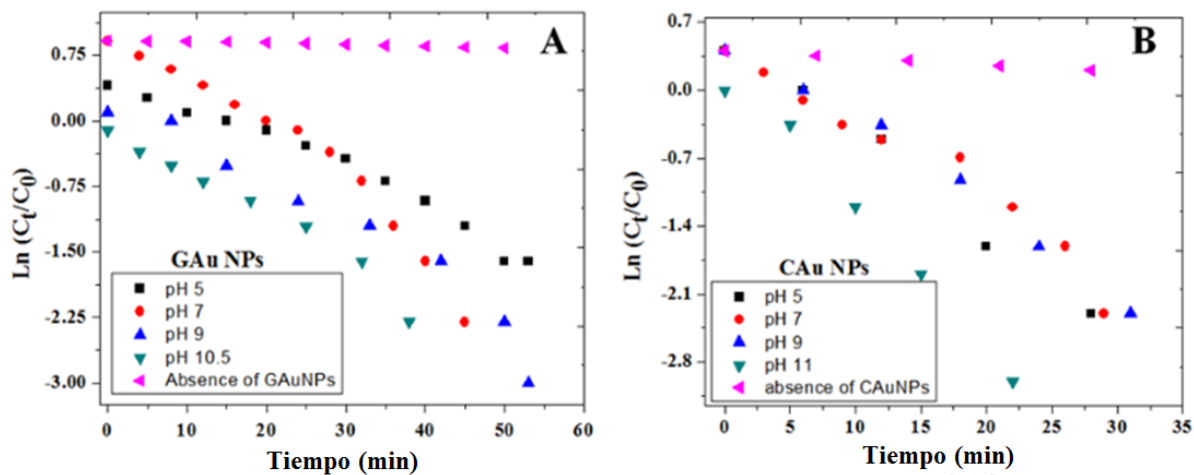


Figura 35. Cinética de la degradación de 4-NP por (a) GAuNPs y (b) y CAuNPs fabricados a diferentes valores de pH de mezclas de reacción.

Se exploraron los rendimientos catalíticos de AuNPs fabricados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción en la reducción (decoloración) de 4-NP por NaBH_4 como un agente reductor fuerte. Una solución acuosa de 4-NP (amarillo pálido) muestra la absorbancia máxima (λ_{max}) a 317 nm. La adición de NaBH_4 a la solución 4-NP dio como resultado un cambio visual de color (de amarillo pálido a amarillo intenso) debido a la formación de iones 4-nitrofenolato, desplazando el máximo de absorción de 317 a 400 nm (Figuras 33, 34). Después de la adición de catalizador (AuNPs), la intensidad de la banda de absorción a 400 nm disminuye gradualmente. Mientras tanto, aparece una nueva banda de absorción alrededor de ~ 298 nm, cuya intensidad aumenta con el tiempo. La aparición de esta nueva banda de absorción indica la formación de 4-aminofenol debido a la reducción de 4-NP [5, 10]. Finalmente, la reacción se detiene con un cambio visual del color del amarillo oscuro a un tono más claro. Se observó una cinética de reacción similar para las técnicas de reducción de extracto de CAF y de citrato de AuNPs fabricadas, aunque la reducción de 4-NP parece ser un poco más rápida para las NP fabricadas por el proceso de reducción de citrato.

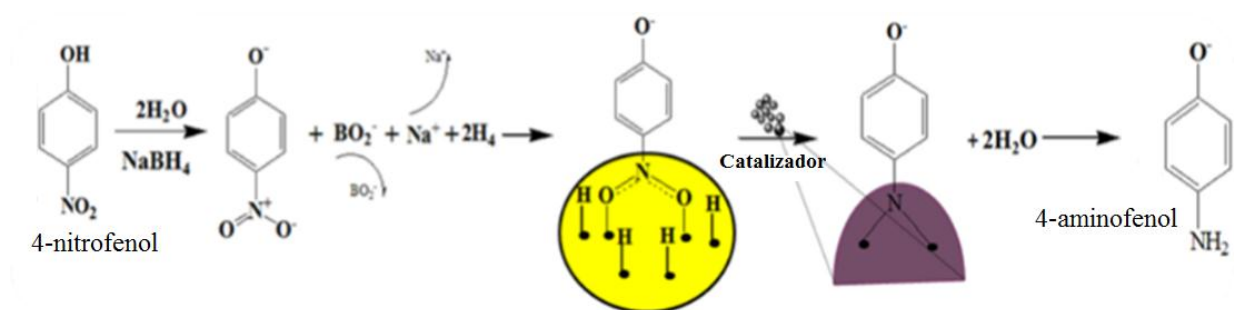
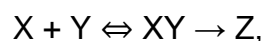


Figura 36. Mecanismo plausible para la reducción de 4-NP a 4-AP utilizando AuNPs como catalizador.

Como se puede observar en la cinética de degradación de 4-NP de los AuNPs fabricados presentados en la Figura 35, las tasas de degradación de 4-NP de CAuNPs son un poco más rápidas en comparación con las tasas de degradación de GAuNPs preparadas a valores de pH similares, probablemente debido a sus tamaños más pequeños (Tabla 2). Los mejores rendimientos de degradación de los GAuNPs fabricados a pH 10.5 y los CAuNPs fabricados a pH 11 (Figura 35) podrían deberse a sus tamaños más pequeños, en comparación con los AuNPs formados a otros valores de pH.

Dado que la cantidad de NaBH_4 en las soluciones catalíticas fue en gran exceso, la reducción de 4-NP tiene lugar en la superficie de AuNPs siguiendo el esquema de reacción:



donde el reactivo X (4-NP) interactúa con los sitios activos en la superficie del catalizador Y (AuNPs) para formar la especie adsorbida XY, que se somete a reacciones intermedias para formar el producto final Z (4-AP). La velocidad de reacción (r) depende de la relación superficie/volumen (tamaño) del catalizador. Las relaciones lineales de absorbancia (400 nm) versus tiempo de reacción t (min) se muestran en la Figura 35. Las gráficas presentadas en la Figura 35). Las constantes de velocidad (k) para las reacciones de degradación asociadas a cada una de las muestras se obtuvieron de la pendiente de los ajustes lineales de las curvas $\ln(C_t / C_0)$ vs t presentadas en la Figura 35. Las constantes de velocidad estimadas y la eficiencia catalítica dependiente del tamaño de los AuNPs fabricados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción en los dos procesos de síntesis utilizados se presentan en la Tabla 1. Las reacciones posibles se producen durante la degradación de 4-NP por AuNPs en presencia de NaBH_4 se presentan esquemáticamente en la Figura 36.

Como se puede observar en la Figura 36 y la Tabla 1, las tasas de reducción de 4-NP de los GAuNPs son un poco más lentas en comparación con las tasas de reducción de los CAuNPs, debido a sus tamaños más grandes. Sin embargo, la tasa de reducción catalítica de 4-NP de los GAuNPs (de tamaño medio de 28 nm) fabricados a pH 10.5 está cerca de la tasa de reducción de 4-NP de CAuNPs fabricados a pH 7.0 y pH 9.0. Además, el tiempo de reducción total de 4-NP de estos AuNPs es muy similar, lo que indica que la capacidad de degradación de 4-NP de los AuNPs fabricados por síntesis verde mediada por extracto de CAF es muy similar a los AuNPs fabricados por el proceso químico de Turkevich.

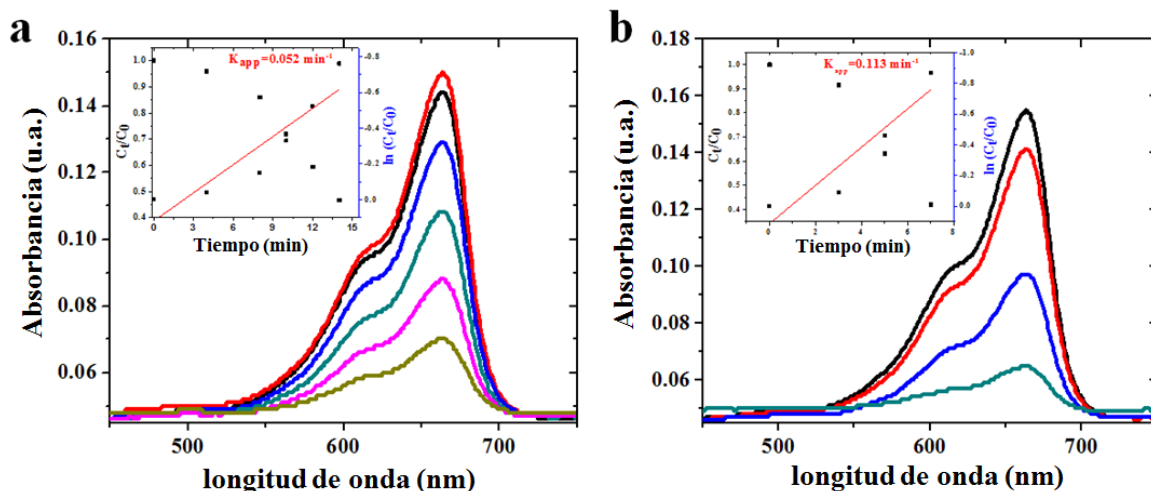


Figura 37. Espectros de absorción UV-vis de azul de metileno catalizados por GAuNPs (pH 10.5) (a) y CAuNPs (pH 11) (b).

La Figura 37 proporciona espectros de absorción UV-vis de azul de metileno catalizados por GAuNPs (pH 10.5) (a) y CAuNPs (pH 11) (b). Durante el proceso de degradación, el pico de absorción de $\text{NaBH}_4 + \text{MB}$ alrededor de 662 nm no hubo cambios en el pico de absorción hasta 20 min. Después de la adición de NP, la intensidad de absorción disminuyó rápidamente y finalmente desapareció en 7 min (CAuNPs a pH 11) y 14 min (GAuNPs a pH 10.5). Por lo tanto, se suponía que

la constante de velocidad de degradación era autosuficiente de la concentración de NaBH_4 , y se podía aplicar una ecuación cinética de pseudo primer orden para evaluar la velocidad catalítica (recuadro de la Figura 37). La absorbancia de MB fue proporcional a su concentración en el medio. La constante de velocidad k se calculó como 0.113 (CAuNPs a pH 11) y 0.052 min^{-1} (GAuNPs a pH 10.5) (Figura 37).

5.3 Fabricación de superestructuras de platino 2D y su alta actividad catalítica para la mitigación de contaminantes orgánicos

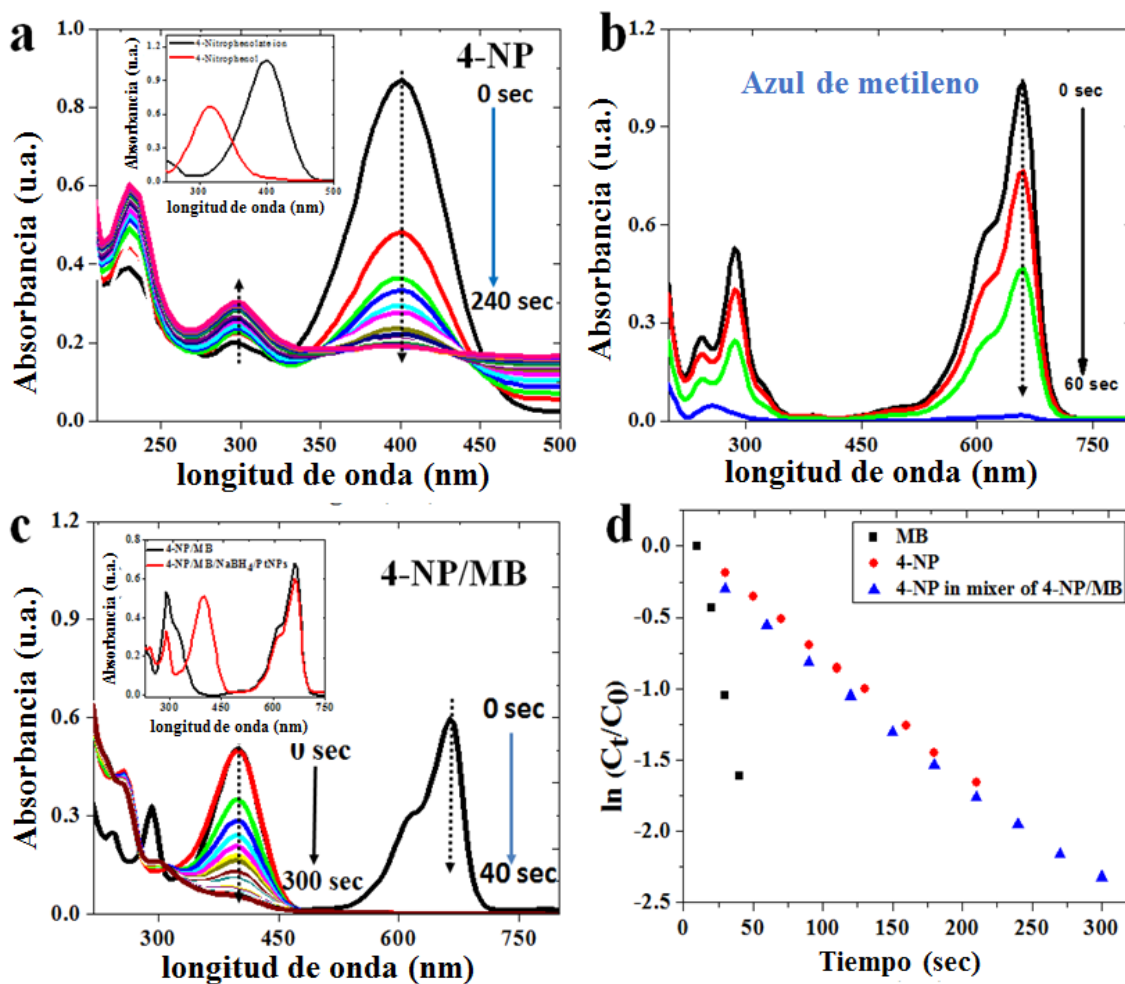


Figura 38. Espectros de absorción de contaminantes industriales en función del tiempo (a) 4-NP, (b) MB, (c) mezclador 4-NP + MB y (d) cinética de 4-NP, MB y 4-NP en Mezclador 4-NP + MB.

Tabla 2: capacidad de reducción de 4-nitrofenol (4-NP) (a 4-AP) de las superestructuras de Pt fabricadas en comparación con otros catalizadores informados

Catalizador	Cantidad de PtNPs	C _{NaBH₄} :C _{4-NP}	Tiempo de reducción (s)	Velocidad constante (seg ⁻¹)	Referencias
Pt Nano flowers	0.25 mg/ mL	10:1	6000	7.0x10 ⁻⁴	45
Pt/meso-CeO ₂	1.0 mg/mL	10:1	480	6.03x10 ⁻⁵	46
Pt/nano-CeO ₂			720	4.07x10 ⁻³	
C-PtNPs	2.9mg/mL	42:0.14	3600	5.0x10 ⁻⁴	47
P-PtNPs			60	3.0x10 ⁻²	
Pt-Fe ₂ O ₃ Micro flowers	5.0 mg/--	100:1	720	0.24 min ⁻¹	48

Core Shell Ag@Pt NPs sepiolite (Ag:Pt=1:2)	0.1 g/--	40:0.2	900 (96% reduction)	NR	49
PtSnZn nano sheet	(Pt:Sn:Zn=3.3:2:1) 3.8 µg/--	15:0.2	500	4.66×10^{-3}	50
SA-PtNPs	0.8 mg/mL	100:1	240	6.0×10^{-2}	Presente trabajo

Tabla 3: Comparación de la capacidad de reducción de MB de SA-PtNP con otros catalizadores informados.

Catalizador	Capacidad de reducción (g^{-1})	Referencias
Fe_3O_4 @PDA	0.169	51
Pt/Rh Nanoparticles	0.347	52
Carbon furnished monodisperse Pt nanocomposite	0.196	53
SA-PtNPs	39.87	Presente trabajo

Tabla 4: Comparación de la actividad catalítica (capacidad de reducción) de SA-PtNP con otros catalizadores para la reducción de contaminantes mixtos.

Catalizador	Contaminantes mixtos	Cantidad de catalizador	% de reducción	Tiempo (min)	Referencia
CuFe ₂ O ₄ NPs	MB/MO	8.05 mM	100/10±2	15	54
	MB/R6G		100/40±1	18	
	MB/RB		100/50±3	15	
AuNPs embedded into magnetic carbon Nanocages	MB/MO	8.0 mg/mL	100/10±2	14	55
	MB/R6G		100/20±3	14	
	MB/RB		100/ 7±2	14	
PLDH Composites	RB/CV/MB	50.0 mgL ⁻¹	100/100/100	320	56
SA-PtNPs	MB/4-NP	0.8 mgL ⁻¹	100%/100%	5	Presente trabajo

Las nanoestructuras auto-ensambladas han mostrado perspectivas fascinantes en la eliminación de contaminantes orgánicos del aire y agua industriales contaminados debido a la facilidad de su reutilización y a una mayor eficiencia. En el presente caso, las superestructuras de Pt que consisten en pequeñas PtNPs cubiertas de biomasa proporcionan un área de superficie alta, lo que facilita el transporte de

moléculas e iones contaminantes orgánicos. El área superficial extensa, así como la biomasa circundante de SA-PtNPs, pueden facilitar adicionalmente la adsorción y sucesivamente la reducción de contaminantes orgánicos industriales. Además, tanto la interacción electrostática como π - π entre las superestructuras de Pt con el recubrimiento de biomasa y las moléculas de colorante se pueden explotar para aprovechar al máximo dichos materiales en la adsorción de colorante. Como la biomasa carbonosa (*carbonatious*) puede proporcionar cargas superficiales negativas debido a la deprotonación de grupos funcionales que contienen oxígeno, se espera que revelen una capacidad de adsorción extraordinaria para los colorantes catiónicos. Por otro lado, la morfología única y el tamaño macroscópico de las superestructuras ofrecen ventajas adicionales para la separación y el reciclaje de contaminantes. Para verificar la actividad catalítica de las superestructuras de Pt fabricadas en la degradación de contaminantes orgánicos, se ha probado la degradación de las mezclas 4-NP, MB y 4-NP + MB en disoluciones acuosas.

5.3.1 Degradación catalítica de 4-NP por superestructuras de Pt:

Las nanoestructuras metálicas son catalizadores bien conocidos para la degradación de moléculas orgánicas contaminantes como el 4-NP. Uno de los factores limitantes que determina su eficiencia catalítica es la rapidez del intercambio / transporte de carga, además de sus capacidades de adsorción y reducción. Como las superestructuras de Pt fabricadas en el presente estudio contienen biomasa carbonosa, se espera que tengan una buena capacidad de transporte de carga. Por otro lado, debido a su configuración estructural inherente (que consiste en Pt NP auto ensamblados de tamaños pequeños), se espera que capturen un mayor número de moléculas contaminantes en sus superficies.

Una solución acuosa de 4-NP de color amarillo pálido revela una fuerte banda de absorción característica alrededor de 318 nm (Figura 38 insertada) en su

espectro de absorción. Sin embargo, la adición de NaBH_4 en esta solución da como resultado un cambio visual del color (amarillo pálido a amarillo intenso) debido a la formación de iones 4-nitrofenolato, con una banda de absorción característica alrededor de 401 nm (Figura 38a). Después de la adición del catalizador (SA-PtNPs, 80 μg), la intensidad de la banda de absorción disminuyó rápidamente. Mientras tanto, apareció una nueva banda de absorción (alcanzó un máximo de alrededor de 298 nm), lo que indica la formación de 4-AP (4-aminofenol) a partir de la reducción de 4-NP. La intensidad de esta banda de absorción (298 nm) aumentó con el aumento del tiempo de reacción. La alta tasa de reducción del ión 4-NP en los 60 segundos iniciales probablemente se debió a la disponibilidad de sitios catalíticos activos en alta concentración en la etapa inicial. Después de la adsorción/unión inicial de iones 4-NP, el número de sitios de unión libre en la superficie de las superestructuras disminuye, lo que resulta en una tasa de reducción más lenta de 4-NP. Finalmente, la reacción se detiene con un cambio visual del color de amarillo oscuro a incoloro en 240 segundos (las imágenes fotográficas del proceso de reducción paso a paso se muestran en la Figura 38d). Como se puede ver en la Figura 38d, la curva de la cinética de reacción $\ln(C_t/C_0)$ vs t sigue una relación lineal con el factor de regresión lineal $R^2 = 0.996$. La constante de velocidad de reacción de primer orden estimada a partir de la pendiente del ajuste lineal fue $k = 6.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. La Tabla 2 presenta la comparación de las superestructuras de Pt fabricadas con diferentes tipos de nanoestructuras de Pt y sus compuestos como catalizadores empleados por diferentes grupos para la reducción de 4-NP. Además, el parámetro de actividad calculado, usando la relación $k' = k/m$ (donde m es la masa del catalizador) fue $0.75 \text{ s}^{-1} \text{ mg}^{-1}$, que es considerablemente más alto que los parámetros de actividad reportados de la película delgada Pt nanoestructurada ($61.87 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ mg}^{-1}$) y Pt puro en bulto ($3.22 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ mg}^{-1}$). La capacidad de reducción/degradación de 4-NP (en el tiempo t) del catalizador, definida como $Q_t =$

$(A_0 - A_t) * M / m$ (donde A_0 es la concentración inicial y A_t es la concentración final de 4-NP en el tiempo t , m y M son las masas de catalizador y la solución de contaminantes orgánicos, respectivamente) se calculó en 17.37.

5.3.2 Reducción catalítica de azul de metileno (MB) por superestructuras de Pt

El rendimiento catalítico de SA-PtNPs se exploró en la reducción de MB (0.278 mg) en presencia de NaBH_4 (0.76 mg) como un fuerte agente reductor utilizado también en la reducción de 4-NP. Una solución acuosa de MB muestra bandas de absorción a 295 y 662 nm (Figura 38b). Con la adición de NaBH_4 , no se observó ningún cambio visual en el espectro de absorción o el color de la solución de MB. Después de la adición de catalizador (80 μg), la intensidad de los picos de absorción correspondientes a ambas bandas (295 y 662 nm) disminuyó rápidamente. En 60 segundos, la solución de MB se volvió incolora (imágenes fotográficas mostradas en la Figura 38d), lo que indica su degradación completa y la formación de lueco MB (LMB; forma reducida de MB) (Figura 38b). La reducción ultrarrápida de MB se ha atribuido a la presencia de carbono en el catalizador (la presencia de carbono fue confirmada por los estudios XRD, EDS y FTIR). La cinética de la reducción de MB se analizó utilizando una reacción de pseudo primer orden ($k = 5.447 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; $R^2 = 0.993$), obteniendo un parámetro de actividad ($k' = k/m$) de $0.68 \text{ s}^{-1} \text{ mg}^{-1}$). Similar a 4-NP, la capacidad de reducción/degradación en el tiempo t de MB se calculó, tal que su $Q_t = 39.87$. Como se puede observar en la Tabla 3, la actividad de reducción de MB de las superestructuras de Pt es sustancialmente alta en comparación con la capacidad de reducción de MB de otros catalizadores basados en Pt y no basados en Pt reportados en la literatura.

5.3.3 Reducción catalítica de contaminantes mixtos 4-NP + MB

Una mezcla de 4-NP + MB (0.135 mg de cada uno en proporción 1:1) se redujo por NaBH₄ (0.760 mg) en presencia de SA-PtNPs. La adición de NaBH₄ a la mezcla de colorantes da como resultado un cambio visual del color (las imágenes fotográficas se muestran en la Figura 38d). El espectro de absorción de la solución de mezcla (4-NP + MB) reveló bandas de absorción angostas alrededor de 295, 401 y 661 nm (Figura 38c) después de la adición de NaBH₄. La adición del catalizador (80 µg) causó una disminución significativa de la intensidad de los tres picos de absorción. Como se puede observar, dentro de los 40 segundos después de la adición del catalizador, la banda de absorción de MB de 661 nm desapareció por completo, lo que indica una degradación completa de MB a LMB. Sin embargo, la intensidad de la banda de absorción de 401 nm, que corresponde a los iones 4-nitrofenolato, disminuyó cerca de cero en 300 segundos (la disolución se volvió incolora), con la evolución positiva de una banda correspondiente a 4-AP a 298 nm (Figura 38c). Como se puede observar, la degradación de 4-NP en la mezcla 4-NP + MB tardó un poco más en comparación con su degradación en ausencia de MB. Mientras que la reacción en el presente caso también siguió una cinética de reacción de pseudo primer orden, el factor de regresión estimado (R^2), la constante de reacción (k) y el parámetro de actividad (k') fueron $R^2 = 0.995$; $k = 7.57 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $k' = 0.94 \text{ s}^{-1} \text{ mg}^{-1}$, respectivamente.

La reducción ultrarrápida observada tanto para MB como para 4-NP se atribuye a la alta interacción electrostática entre SA-PtNPs con carga negativa y MB/4-NP con carga positiva junto con la adsorción inducida por la interacción π - π de MB/4-NP en las microestructuras SA-PtNPs. Como una molécula idealmente plana, el MB puede adsorberse fácilmente a través de interacciones del receptor donante de electrones π - π entre el esqueleto aromático de MB y el carbono de la

biomasa. La alta capacidad de reducción y la rápida tasa de reducción de MB y 4-NP sobre las superestructuras de Pt probablemente resultaron de la fisorción de moléculas orgánicas en la biomasa carbonosa y la alta capacidad de reducción de los PtNP constituyentes. En comparación con los otros catalizadores prometedores reportados en la literatura (Tabla 4), los SA-PtNPs revelan una reducción del 100% de ambos contaminantes orgánicos en un lapso de tiempo muy corto con una cantidad relativamente menor de catalizador.

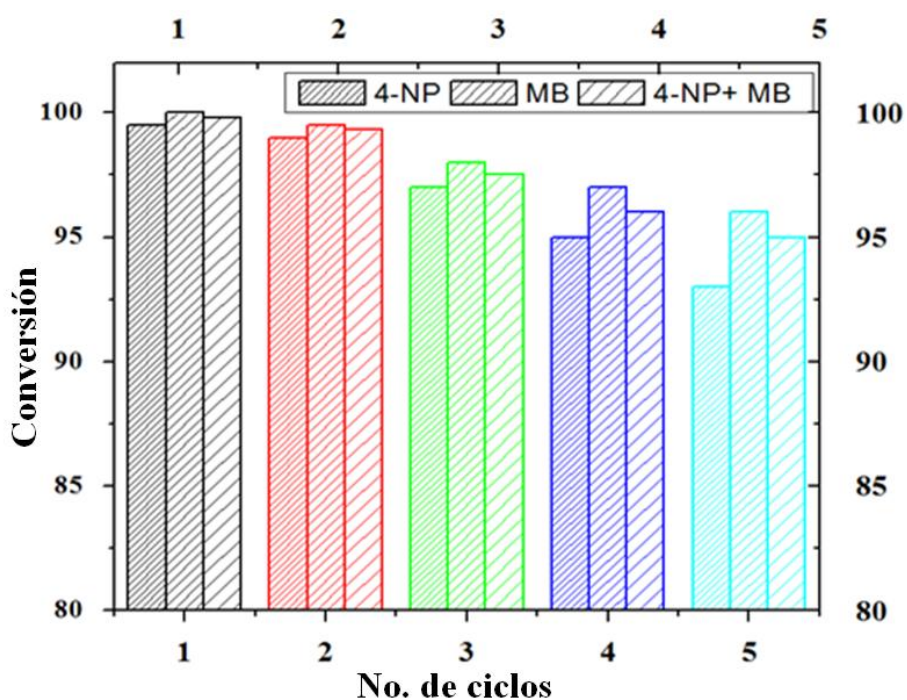


Figura 39 Reutilización de SA-PtNPs para la reducción del mezclador 4-NP, MB y 4-NP / MB en presencia de NaBH_4 .

5.3.4 Pruebas de reutilización de superestructuras de Pt en la reducción de 4-NP, MB y 4-NP + MB

La reutilización de SA-PtNPs en catálisis se estudió mediante el uso repetido del catalizador varias veces (Figura 39). Una ventaja significativa de las partículas ensambladas es su fácil recuperación simplemente por centrifugación. El porcentaje de conversión de 4-NP, MB y 4-NP + MB reveló una disminución insignificante de aproximadamente 2% después de 3 ciclos, lo que confirma la posible aplicación de SA-PtNPs como un excelente catalizador reutilizable. Esto puede atribuirse a la naturaleza ensamblada de las partículas que contribuyen a la pérdida muy limitada durante el proceso de separación por centrifugación repetido.

5.3.5 Reducción de contaminantes orgánicos industriales adsorbidos sobre sílice

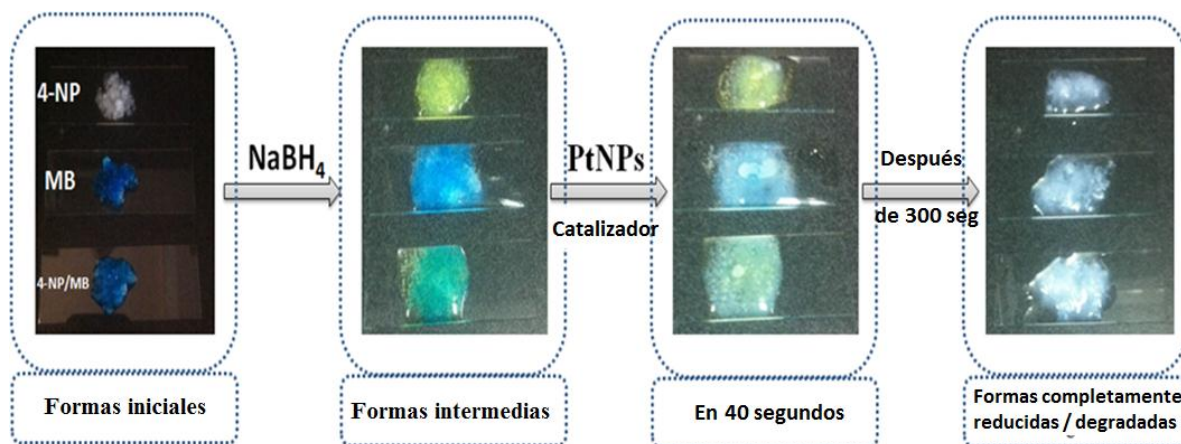


Figura 40. Fotografías que muestran las diferentes etapas de la reducción de contaminantes industriales en el estado adsorbido (con gel de sílice como adsorbente sólido)

Con el fin de probar la eficacia de SA-PtNPs en la reducción de los contaminantes industriales adsorbidos en superficies sólidas, se tomó sílice como adsorbente modelo (Figura 40). La muestra de sílice adsorbida en 4-NP se preparó

por adsorción a través de moldeo por goteo 4-NP (10^{-3} M; 400 μ L) en la superficie de sílice (0.3 g). Se añadieron aproximadamente 400 μ l de solución de NaBH₄ 0.1 M a la muestra de sílice seca, seguido de la adición de SA-PtNPs bien dispersos (8 μ g/400 μ L). La adición de SA-PtNPs en la mezcla reveló un cambio visual de color en sílice (de amarillo a incoloro) en un lapso de tiempo de aproximadamente 240 segundos. Se hicieron observaciones similares para la degradación de sílice adsorbida en MB (tiempo de degradación de aproximadamente 40 segundos). Para el contaminante mixto (4-NP + MB) adsorbido en sílice, la adición de NaBH₄ cambió su apariencia de azul a verde, que finalmente se volvió incolora en aproximadamente 300 segundos después de la adición de SA-PtNPs de concentración similar. Las imágenes que representan el cambio de color en las diferentes etapas de esta prueba se muestran en la Figura 40. Los resultados obtenidos en estos experimentos indican que las superestructuras de Pt fabricadas (SA-PtNPs) son igualmente eficientes para la reducción/degradación de contaminantes orgánicos adsorbidos en sólidos sustratos.

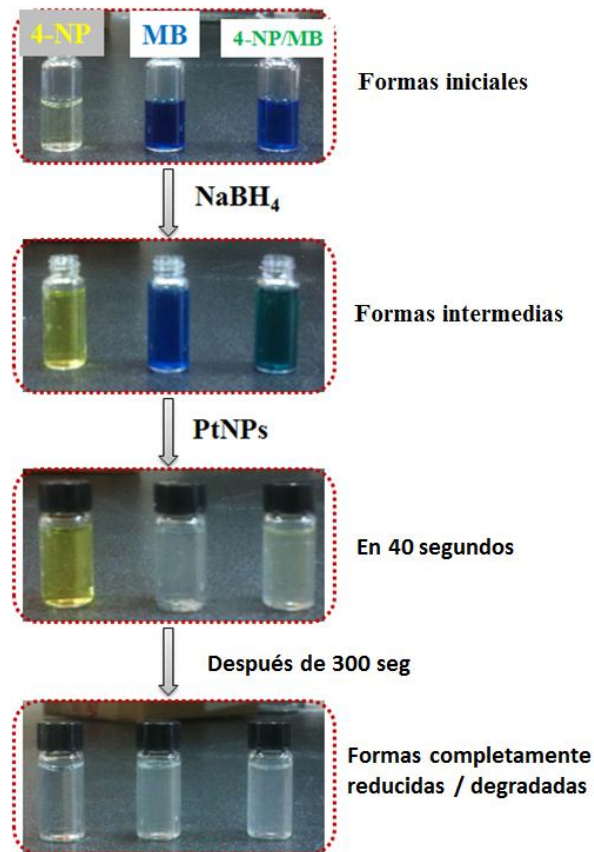


Fig. 41. Cambios visuales paso a paso que demuestran la eliminación de contaminantes industriales (individuales y mixtos).

Figura 41, Aunque (IMAGEN 2) no se observa cambio de color en el caso de MB después de la adición de NaBH₄, para la formación de 4-nitrofenol (4-NP) de productos intermedios (ión 4 nitrofenolato) revela un cambio de color de amarillo pálido a amarillo oscuro. Para los contaminantes mixtos, debido a los cambios en el cambio de color 4-NP de azul a verde se observa. (IMAGEN 3) Después de la adición de PtNP de SA como catalizadores, se puede observar una reducción completa de MB en 40 segundos en ambos casos (tanto en forma individual como mixta). (IMAGEN 4) Después de 300 segundos, se confirma la reducción completa

de ambos contaminantes orgánicos a través de soluciones incoloras que indican la formación de 4-aminofenol y azul de metileno Lueco.

5.4 Nanopartículas de oro mediadas por extracto de semillas de *Persea americana* (aguacate) detección de mercurio (II)/hierro (III), reducción de 4-nitrofenol y degradación orgánica de los colorantes

5.4.1 Detección de Hg (II) y Fe (III)

Para la detección de iones metálicos, diferentes soluciones salinas, como Cu (II), As (III), Fe (II)/Fe (III), Hg (II), Ni (II) y Co (II), cuando se agregan a con un volumen fijo de AuNPs preparados, se observa una disminución en la intensidad de absorbancia de AuNPs (Figura 42, 43) en casi todos los iones metálicos, excepto Fe (III). Esto implica que los AuNPs sintetizados poseen una selectividad débil hacia la detección de iones metálicos individuales. Esto podría atribuirse a la presencia de flavonoides y compuestos polifenólicos, como pirogalol, catecol, ácido gálico y sus derivados, en la biomasa que se sabe que forman complejos con iones de metales pesados [35].

Además, para verificar la selectividad de los AuNPs sintetizados hacia los iones de metales pesados con la posterior adición de dos iones metálicos se realizó mediante espectrometría de absorción. La Figura 44 muestra la respuesta óptica de AuNPs en presencia de Hg (II) seguido de la adición de Fe (III) y viceversa. La adición de Hg (II) al complejo AuNPs-Fe (III) da como resultado un desplazamiento azul del pico de SPR, correspondiente a AuNPs, de 519 a 509 nm. El mecanismo de detección de Hg (II)/Fe (III) en presencia del complejo AuNPs-Fe (III)/Hg (II)

podría explicarse con base en lo reportado por Karthiga y Anthony [57], donde se establece que la detección de Hg (II) utilizando nanopartículas de Ag provenientes de la corteza neem (color amarillo) que revela un cambio visual de color con la adición de Hg (II) (μM), es decir, decoloración completa de las nanopartículas sin cambio observable en los estudios de absorbancia.

En reportes anteriores relacionados con la detección colorimétrica de Hg (II) utilizando Au NPs, se ha encontrado que la adición de Hg (II) disminuye la intensidad de absorbancia correspondiente [57] o se ha encontrado que la disminución de la intensidad de absorbancia se acompaña del desplazamiento hacia el rojo, lo que implica la aglomeración de coloides de Au en presencia de Hg (II) [57]. Por el contrario, en el presente estudio, se observa un cambio azul con un aumento en la intensidad de absorbancia de los AuNPs al aumentar la concentración de Hg (II) en el agua destilada enriquecida con Fe (III). Esto puede deberse a una mayor adsorción de Hg (II) en la superficie de los coloides de Au en presencia de Fe (III) y a la formación de una estructura central de la cubierta [58].

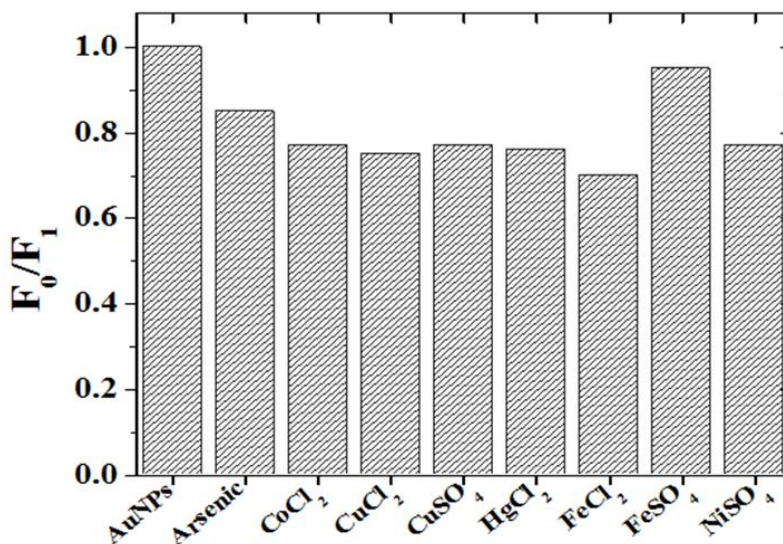


Figura 42 Intensidades de absorbancia normalizadas de diferentes iones de metales pesados (es decir, F1, F0 representan la intensidad de absorbancia antes y después de la incorporación de los iones metálicos en Av-AuNP).

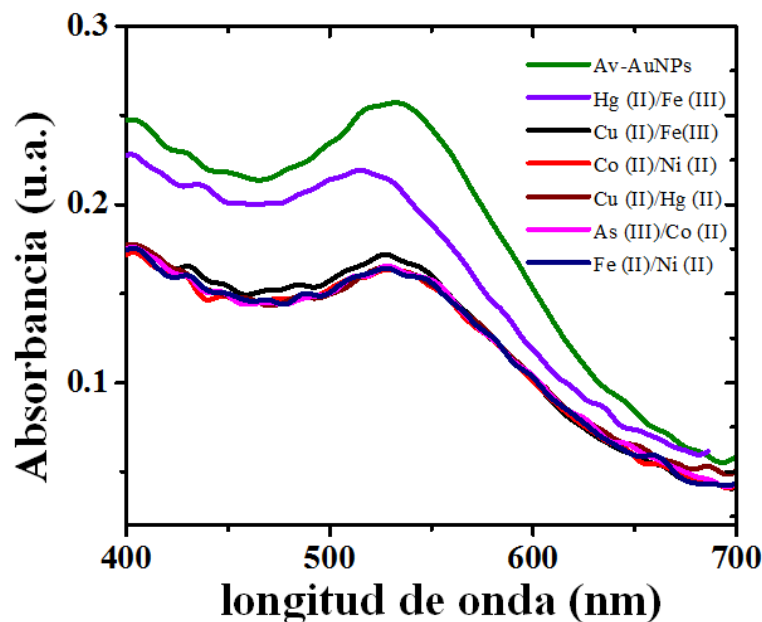


Figura 43 Espectros de absorbancia para la detección de Hg (II) / Fe (III) utilizando Av-AuNP para la determinación de otros dos iones metálicos.

Se encuentra que las amplitudes de absorción aumentan al incrementar la concentración de Hg (II)/Fe (II). En consecuencia, la siguiente ilustración en la Figura 44 (c, d) representa la dependencia lineal de las intensidades de absorción con las concentraciones correspondientes. Vale la pena considerar que se observa una buena relación lineal hasta una concentración de 1.8 μM donde un ajuste lineal de los valores observados revela valores de regresión casi similares de 0.99 para Hg (II) y Fe (III) [ver Figura 44 (c, d)] respectivamente. Usando los criterios de evaluación ya informados (límite de detección = $3\sigma / m$; donde σ y m son la desviación estándar y la pendiente del ajuste lineal) [58], se encuentra que el límite

de detección es 50 nM y 30 nM para Hg (II) y Fe (III) respectivamente, los que se compararon con la detección de Hg (II) ya informada utilizando la literatura de AuNPs (Tabla 5).

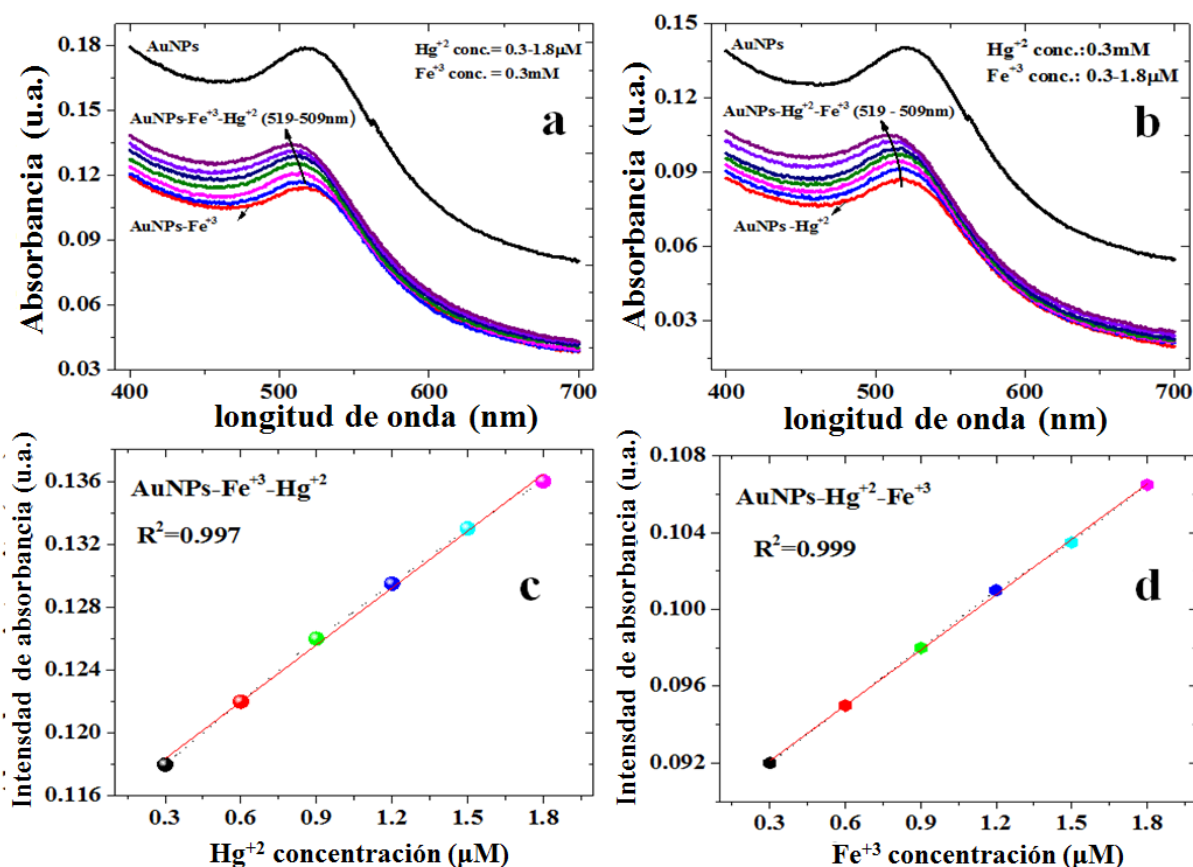
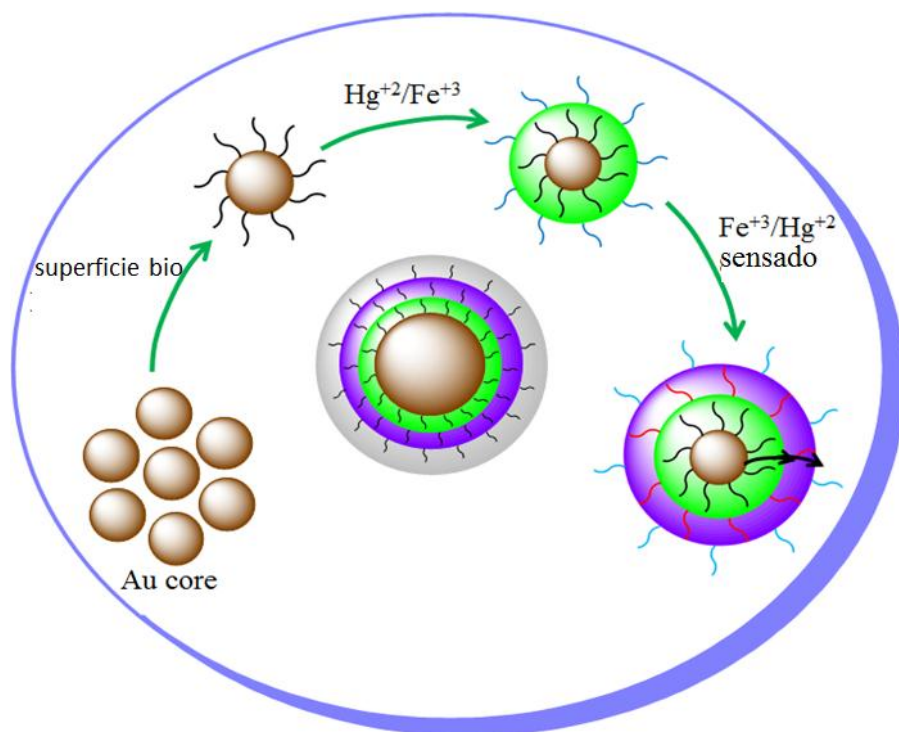


Figura 44. Espectros de absorbancia para (a) la detección de Hg (II) usando Av-AuNPs-Fe (III) y (b) la detección de Fe (III) usando Av-AuNPs-Hg (II); el ajuste lineal de la concentración frente a la intensidad de absorbancia de (c) Hg (II) ($R^2 = 0.997$) y (d) detección de Fe (II) ($R^2 = 0.999$).



Esquema 15. Posible mecanismo para la detección de Hg (II) y Fe (III) utilizando Au-AuNPs

Tabla 5 Comparación de estos métodos para Hg²⁺ con otros sensores basados en nanopartículas de oro informados recientemente

sistema de detección	Transductor	Rango lineal (μM)	LOD (nM)	Ref
Pyridine-rhodamine conjugate probe	Fluorescent	0-10	630	59
DNA-AuNPs	SPR	0.3–10	300	60

MPA-AuNPs	Colorimetry	0.2–0.5	100	61
MPA/AMP-AuNPs	Colorimetry	0.5–3.5	500	62
R6G/MPA/AMP-AuNPs	FRET	0.05–1	50	63
copolymer vesicle	Colorimetric	0-10	53	64
Av-AuNPs	SPR	0.3-1.8	50	P.S.

5.4.2 Actividad catalítica de Av-AuNPs

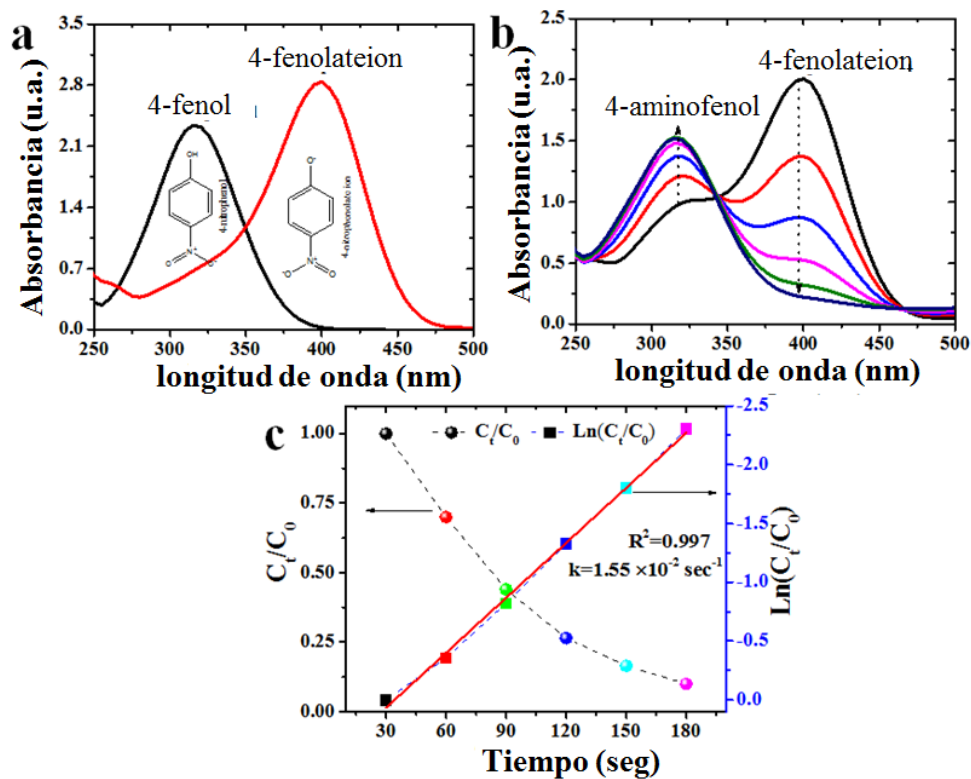


Figura 45. Espectros de absorbancia para 4-nitrofenol (4-NP) con (a) NaBH₄, (b) 4-NP + NaBH₄ + Av-AuNPs y (c) estudio cinético utilizando pseudo reacción de primer orden (C_t y C_0 correspondientes a la intensidad de absorbancia en el tiempo (t) y intensidad de pico de absorbancia inicial respectivamente (constante de velocidad ($k = 1.55 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$); coeficiente de regresión ($R^2 = 0.997$)).

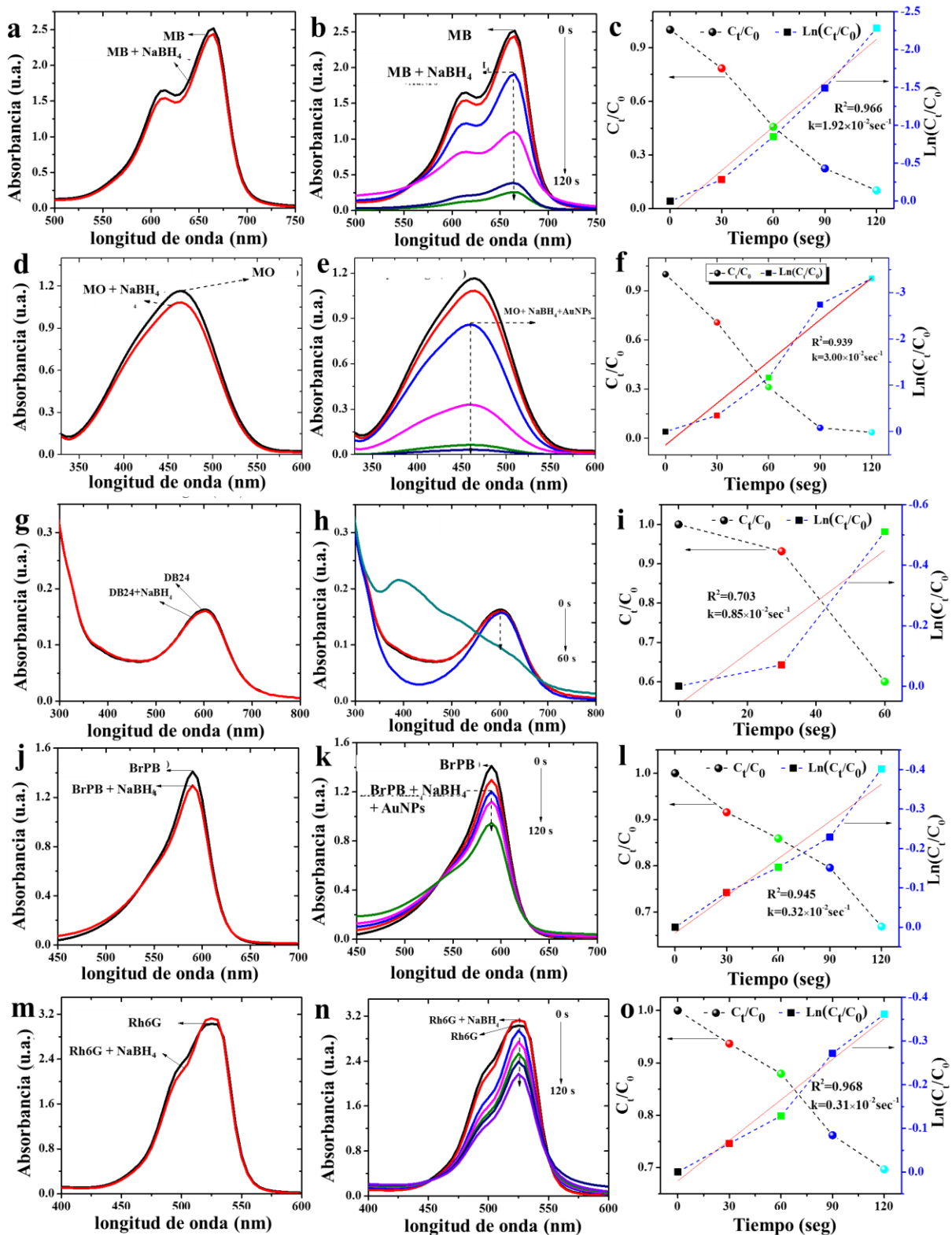


Figura 46. (a) Espectros de absorbancia UV-visible y los correspondientes (b) estudios de absorbancia normalizados de Av-AuNP coloidales preparados a diferentes valores de pH de las mezclas de reacción (el recuadro muestra los valores de pH del extracto de semilla de aguacate frente a la longitud de onda de la absorbancia estudios).

Tabla 6 Eficiencia catalítica de Av-AuNP, tamaño, tiempo de reacción y velocidad constante para la reducción de 4-NP y la degradación de MB, MO, DB24, BrPB y Rh6G respectivamente.

Polutante orgánico/colorante	Catalizador	Tamaño (nm)	Tiempo de velocidad (seg)	K (s ⁻¹)	Ref.
4-NP	Au@NiAg	10	270	0.0266	65
	Au/graphene hydrogel	14.6	720	0.0032	66
	AuNPs	17	1040	0.0026	67
	Au@Fe ₃ O ₄ yolk shell	15	300	0.0155	68
	Sr-AuNPs	16	240	0.5098 min ⁻¹	69
	CA-AuNPs	22 ± 16	2280	0.0522 min ⁻¹	70
	Fv-AuNPs	≈20	1440	0.123 min ⁻¹	71
	Av-AuNPs	8±5	180	1.55×10 ⁻³	P.S.
	CA-AuNPs	22 ± 16	840	0.052 min ⁻¹	70

MB	Sr-AuNPs	16	3600 ($\leq 50\%$ degradation)	0.0118	69
	Fv-AuNPs	≈ 20	1380	0.0529 min^{-1}	71
	SA-AuNPs	26	720	0.0431 min^{-1}	5
	Av-AuNPs	8 ± 5	120	1.92×10^{-3}	P.S.
MO	DC-AuNPs	≈ 10.5	600	1.7×10^{-3}	64
	Pg-AuNPs	18	900	0.383 min^{-1}	72
	SA-AuNPs	26	720	0.0451 min^{-1}	5
	Av-AuNPs	8 ± 5	120	3×10^{-2}	P.S.
DB24	SA-AuNPs	26	1080	0.006 min^{-1}	5
	Av-AuNPs	8 ± 5	60	8.5×10^{-3}	P.S.
BrPB	--	--	--	--	--
	Av-AuNPs	8 ± 5	120	0.32×10^{-3}	P.S.
Rh6G	--	--	--	--	--
	Av-AuNPs	8 ± 5	180	3.1×10^{-3}	P.S.

Por otro lado, los contaminantes / colorantes orgánicos industriales (4-NP, MB, MO, DB24, Rh6G y BrPB) son fácilmente solubles en agua. La adición inicial de NaBH_4 solo a los colorantes orgánicos no pudo degradar ninguno de los contaminantes, pero se encontró que la adición de los AuNPs propuestos iniciaba el proceso de degradación de los contaminantes (Tabla 6).

5.4.2.1 Reducción de 4-nitrofenol (4-NP)

El rendimiento catalítico de las nanopartículas de oro preparadas se exploró mediante la reducción de uno de los contaminantes más tóxicos 4-nitrofenol, con NaBH_4 como agente reductor (Figura 45). El proceso de reacción fue monitoreado por un espectrofotómetro de absorbancia en intervalos de tiempo sucesivos. El pico de absorción de la solución de 4-nitrofenol se centró alrededor de 316 nm y el máximo de absorción se desplazó de 316 nm a 400 nm debido a la formación de su forma intermedia (ion 4-nitrofenolato) después de la adición de NaBH_4 . La reacción no continuó (debido a la ausencia de AuNPs) cuando se monitoreó durante un período de más de 20 minutos. La adición de AuNPs a la solución de iones 4-nitrofenolato da como resultado una disminución drástica en la intensidad de absorbancia (refiérase al pico máximo de absorción a 400 nm en la Figura 45 (a)). La reducción de 4-nitrofenol podría considerarse como una reacción de pseudo primer orden. Como se muestra en la Figura 45 (b), se observó una relación lineal de $\ln(C_t/C_0)$ versus tiempo de reacción, lo que representa que la reducción de 4-NP siguió la cinética de pseudo-primer orden. Se calculó que la constante de velocidad k era $1.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Figura 45c).

5.4.2.2 Degradación del azul de metileno (MB)

La Figura 46 (a-c) proporciona los espectros de absorbancia dependientes del tiempo del azul de metileno catalizados por AuNPs preparados. Como control/referencia, el proceso de degradación se controló sin AuNPs, es decir, el pico de absorbancia correspondiente a la solución de $\text{NaBH}_4 + \text{MB}$, revela la absorbancia característica de MB alrededor de 664 nm sin cambios en el pico de absorbancia incluso después de 20 min. Después de la adición de AuNPs, el pico

de absorbancia disminuyó rápidamente y finalmente desapareció en 120 segundos, confirmando la formación de azul de leuco metileno (degradación de más del 95%). Por lo tanto, representa la degradación catalítica de MB a LMB sin subproducto. Como la concentración primaria de NaBH_4 se tomó en exceso y su concentración se consideró estable durante toda la reacción, se supuso que la velocidad de degradación era independiente de la concentración de NaBH_4 y podría aplicarse una pseudo ecuación cinética de primer orden para evaluar la velocidad catalítica (Figura 46 (b, c)). La absorbancia de MB fue proporcional solo a su concentración en el medio. La constante de velocidad k correspondiente a la reducción catalítica se calculó como $1.92 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

5.4.2.3 Degradación de la naranja de metilo (MO)

La degradación de MO (concentración de 1 mM) se probó en condiciones ambientales (Figura 46 (d-f)). El MO puro tenía un pico de absorbancia máximo (λ_{max}) a 460 nm. Aunque la adición del agente reductor (NaBH_4) a la solución de MO no produjo cambios significativos en el color o el pico de absorbancia (Figura 46d), la adición del catalizador Av-AuNPs después de 20 minutos (a la forma intermedia de MO) revela una disminución gradual en la intensidad máxima de absorbancia con el tiempo (Figura 46e). La desaparición completa del pico (asociado al cambio de color de naranja a incoloro) después de 120s de tratamiento se entiende como una degradación del 100% del colorante. Se encontró que la tasa de degradación de MO era lineal en función del tiempo (Figura 46f). Se encuentra que los Av-AuNPs mantienen una eficiencia catalítica muy alta a una mayor concentración de MO en la solución. Como la concentración de NaBH_4 era muy alta, siguió una cinética de pseudo-primer orden con $k = 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Figura 46f).

5.4.2.4 Degradación del azul directo (DB24)

Para la degradación catalítica de DB24, usando el agente reductor NaBH_4 y AuNPs, se monitorizó el pico de absorbancia (λ_{max}) de DB24 a 602 nm (Figura 46 (g-i)). Similar a los contaminantes mencionados anteriormente, la adición del agente reductor (NaBH_4) a DB24 (sin AuNPs), no se observó ningún cambio en la reacción incluso después de 20 min. La adición de AuNPs a la solución DB24 + NaBH_4 mostró gradualmente una disminución en el pico de absorbancia, confirmando la degradación catalítica completa de DB24 (100%) en 60 segundos (Figura 46h). Como la concentración de NaBH_4 era muy alta, la disminución de la absorbancia correspondiente a DB24 se consideró como una medida de la reacción cinética de pseudo primer orden con $k = 0.85 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Figura 46i).

5.4.2.5 Degradación del azul de bromofenol (BrPB)

Para la degradación catalítica de BrPB usando el agente reductor NaBH_4 y AuNPs como catalizador, se monitorizó el pico de absorbancia (λ_{max}) de BrPB alrededor de 590 nm (Figura 46j). En comparación con los casos anteriores (4NP, MB y DB24), la adición de agente reductor (NaBH_4) a BrPB da como resultado una ligera reducción (<5%) en la intensidad de absorción (observada después de 20 min) debido a la alta concentración de El agente reductor. La adición del catalizador a la solución de BrPB + NaBH_4 reveló una disminución gradual del pico de absorbancia y se encontró que la degradación catalítica de BrPB se completaba (\approx 40%) en 120 segundos (Figura 46k) después de una reacción de pseudo-primer orden con $k = 0.32 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Figura 46l).

5.4.2.6 Degradación de Rodamina 6G (Rh6G)

Para la degradación catalítica de Rh6G usando el agente reductor NaBH_4 y AuNPs, se monitoreó el pico de absorbancia amplia (λ_{max}) de Rh6G alrededor de 530 nm (Figura 46m). Contrariamente a la observación correspondiente a los otros contaminantes, la adición del agente reductor (NaBH_4) a Rh6G, se observó un incremento en la intensidad máxima de absorbancia (20 min). La adición del catalizador a la solución Rh6G + NaBH_4 reveló una disminución gradual del pico de absorbancia y la degradación catalítica de Rh6G se completó ($\approx 40\%$) en 180 segundos (Figura 46n). La disminución correspondiente a la reducción del pico de absorbancia siguió una cinética de pseudo primer orden con $k = 3.1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (Figura 46o).

En el presente estudio, los AuNPs preparados como tal actuaron como un mediador eficiente de transferencia de electrones entre los Av-AuNPs y los contaminantes y colorantes orgánicos industriales como catalizador redox. Además, los Av-AuNPs actuaron como un catalizador redox en la degradación/reducción de contaminantes orgánicos y colorantes por el efecto de transmisión de electrones entre las moléculas donantes yceptoras. Varios informes están disponibles sobre la actividad catalítica de las nanopartículas de oro para la reducción del principal contaminante orgánico 4-NP y la degradación de los colorantes orgánicos MB, MO y DB24. De los informes (Tabla 6), está claro que a medida que el tamaño de la nanopartícula de oro disminuye, el período de tiempo requerido para la reducción o degradación de contaminantes orgánicos o colorantes también disminuye al aumentar la eficiencia catalítica.

5.5 Estructuras híbridas de nanopartículas de platino y sílice porosa biogénica para rendimiento catalítico en la degradación 4-nitrofenol

La reducción de 4-NP a 4-AP se seleccionó como una reacción de sonda para probar el rendimiento catalítico del crecimiento de PtNPs en sustratos de sílice 3D, y la reacción se monitoreó utilizando espectroscopia de absorción UV-vis. Aunque la reducción de 4-NP por NaBH_4 es factible termodinámicamente debido a la diferencia positiva de sus potenciales de electrodo estándar ($\Delta E_0 = E_0(4\text{-NP} / 4\text{-AP}) - E_0(\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{BH}_4) = -0.76 - (-1.33) = 0.67 \text{ V}$), podría estar restringido cinéticamente en ausencia de un catalizador eficiente. Además, el color visual de la solución 4-NP cambia de amarillo claro a amarillo brillante después de la adición de NaBH_4 junto con el desplazamiento del rojo en el pico de absorción de 317 a 400 nm, causado por la transferencia de electrones entre 4-NP y NaBH_4 , lo que da como resultado la formación de iones 4-nitrofenolato.

También se realizó un experimento de control para la comparación, donde se dejó que el 4-NP se redujera en presencia de NaBH_4 (Figura 47). A medida que se agrega NaBH_4 a la solución de reacción en volúmenes muy pequeños, la concentración de 4-NP casi no cambia (Figura 47 (a, b)). De manera similar, los sustratos de sílice 3D se agregan a la solución de reacción, sin que haya un cambio notable en la absorción del ion 4-NP, lo que indica que el sustrato de sílice puro no tiene efecto en la velocidad de la reacción. La Figura 47 (c-e) muestra los espectros de absorción UV-vis durante la reducción catalítica de 4-NP sobre la presencia del catalizador Pt-BBSiOx. El fuerte pico de absorción alrededor de 400nm, correspondiente a los iones 4-NP, desaparece en los 90 s después de la adición del catalizador, mientras que un nuevo pico atribuido a 4-AP aparece alrededor de 300 nm. La Figura 47 (f-h) indica además la excelente propiedad catalítica de los PtNPs desarrollados sobre sustratos de sílice 3D con un tiempo de reacción total de casi 90 s.

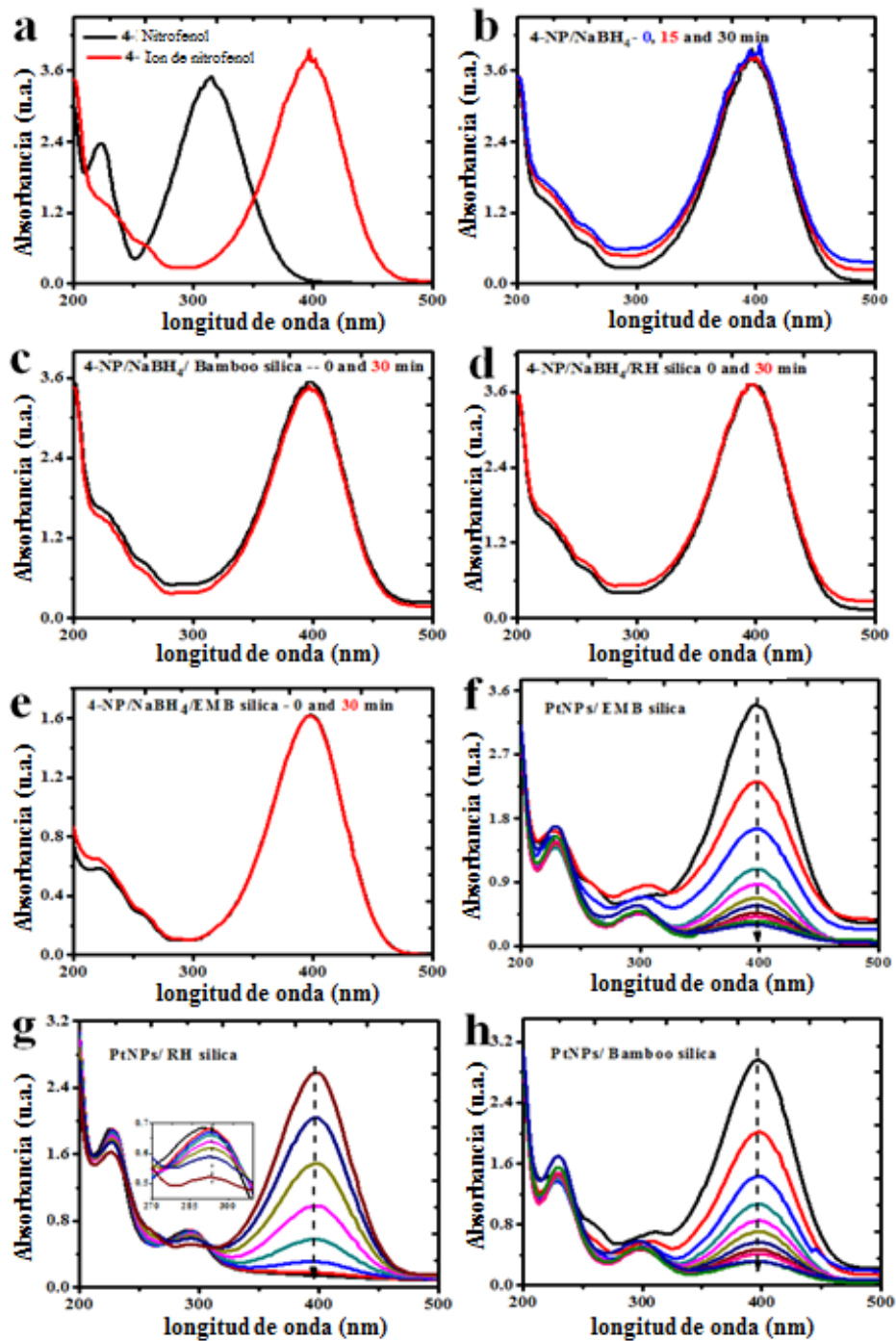


Figura 47. Espectros de absorbancia de (a) 4-nitrofenol (4-NP) y 4-nitrofenolato antes (negro) y después (rojo) de la adición de NaBH_4 en la solución; (b) solución de 4-NP que contiene NaBH_4 (sin catalizador) a diferentes intervalos de tiempo, mostrando solo la banda de absorción de iones 4-nitrofenolato; NaBH_4 que contiene solución de 4-NP después de la adición de (c) RH (d) Bamboo, y (e) EM sílice. Evolución de los espectros de absorción después de la adición de (f) Pt-EMSiOx, (g) Pt-RHSiOx y (h) Pt-BBSiOx catalizadores que muestran la reducción del ion 4-NP a 4-AP.

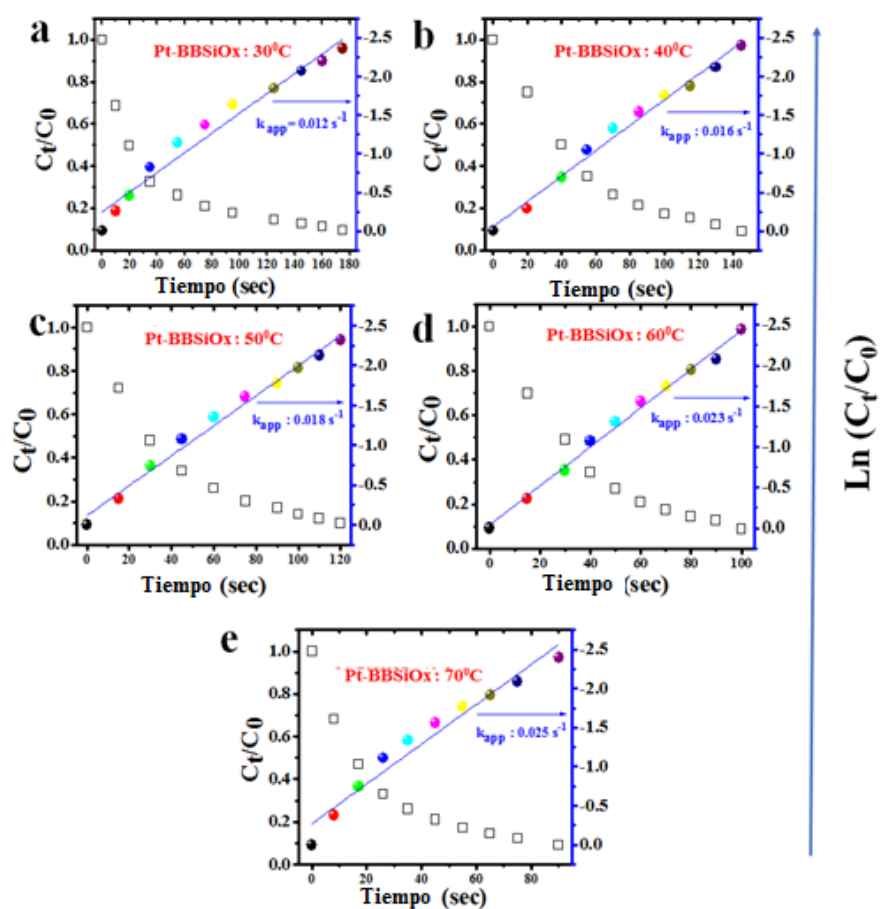


Figura 48. Cinética de la reacción catalítica de Pt-BBSiOx a (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C, (d) 60 °C y (e) 70 °C. Las constantes de velocidad correspondientes (kapp) son 0.012, 0.016, 0.018, 0.023 y 0.025s⁻¹ respectivamente.

La Figura 48 revela la reducción catalítica de 4-nitrofenol (relación de concentración de 4-NP (evaluada mediante la absorbancia correspondiente) en el tiempo "t" a la concentración inicial de 4-NP antes de agregar la estructura híbrida Pt-BBSiOx como catalizador frente al tiempo de reducción (seg)) a 4-aminofenol usando catalizador de estructura híbrida Pt-BBSiOx a 5 temperaturas diferentes de 30 °C a 70 °C. A partir del análisis de reducción catalítica de 4-NP, se observa una disminución exponencial con un tiempo de reducción creciente (seg). Se aplicó la ecuación de pseudo primer orden ($\ln (C_t / C_0) = -k.t$) ya que se usó una concentración relativamente mayor de NaBH₄. Se encuentra que las constantes de velocidad a cada temperatura de reacción obtenida del ajuste lineal de $\ln (C_t / C_0)$ frente al tiempo (seg) aumentan gradualmente de $12 * 10^{-3}s^{-1}$ a $25 * 10^{-3}s^{-1}$ correspondientes a temperaturas de reacción de 30 °C a 70 °C. Estas constantes de velocidad se utilizaron para continuar calculando el parámetro termodinámico.

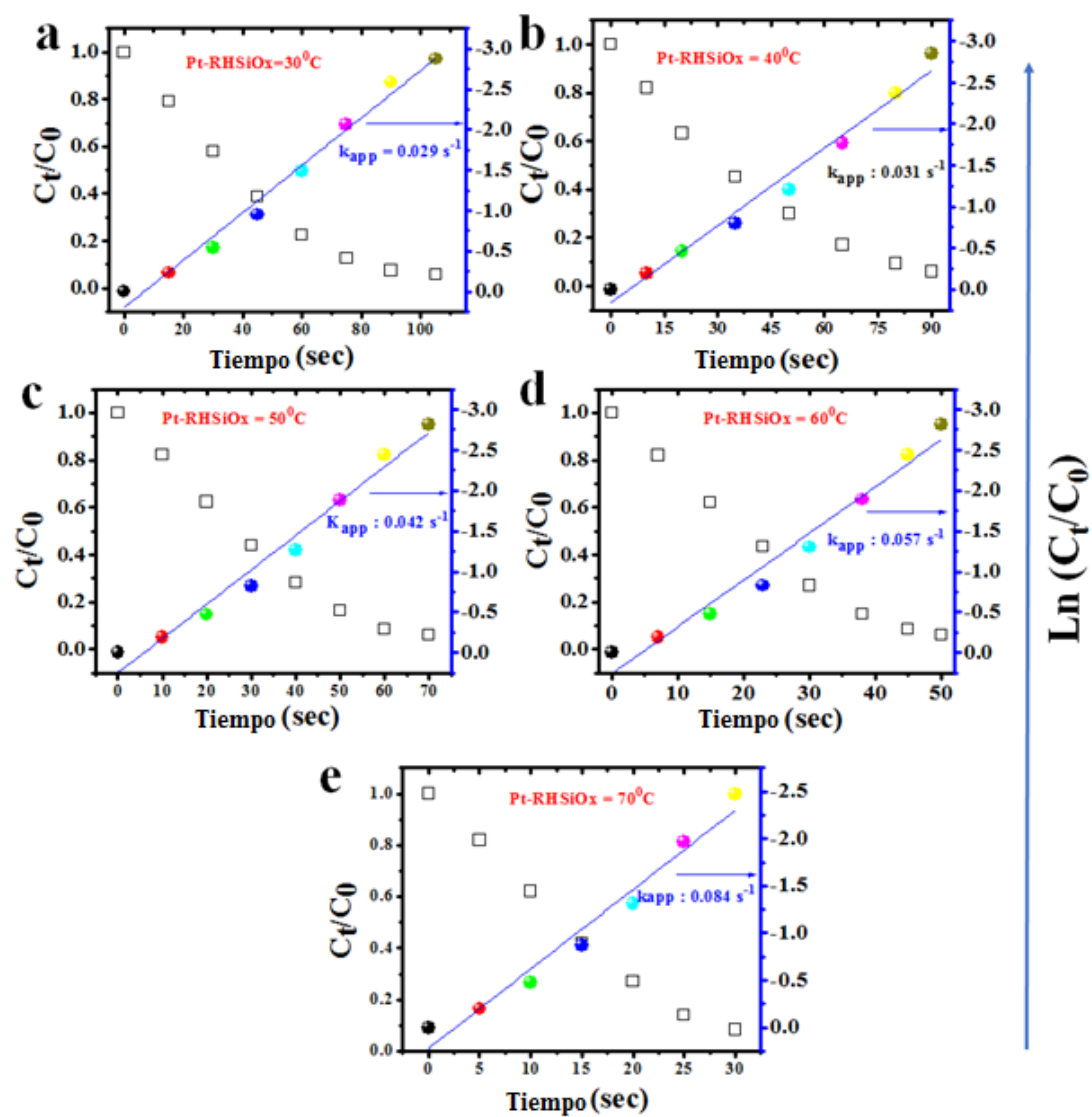


Figura 49. Cinética de la reacción catalítica de Pt-RHSiOx a (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C, (d) 60 °C y (e) 70 °C. Constantes de velocidad correspondientes (k_{app}) estimadas como 0.029, 0.031, 0.042, 0.057 y 0.084 s^{-1} respectivamente.

La Figura 49 revela la reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol usando el catalizador híbrido Pt-RHSiOx en función de la temperatura de 30 °C a 70 °C. Del análisis de la reducción catalítica 4-NP (siguiendo el mismo procedimiento utilizado para las estructuras híbridas Pt-BBSiOx), queda claro que hay un aumento gradual en las constantes de velocidad (k_{app}) de $29 * 10^{-3}s^{-1}$ a $84 * 10^{-3}s^{-1}$ debido al aumento de las temperaturas de reacción de 30 °C a 70 °C. Los valores k_{app} más altos para la estructura híbrida Pt-RHSiOx en comparación con la estructura híbrida Pt-BBSiOx indican que la eficiencia de reducción catalítica de las estructuras híbridas Pt-RHSiOx es superior a la eficiencia catalítica de las estructuras híbridas Pt-BBSiOx. Los parámetros termodinámicos se calcularon a partir de estas constantes de velocidad.

La Figura 50 presenta la cinética de la reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol por el catalizador híbrido Pt-EMSiOx a diferentes temperaturas; De 30 °C a 70 °C. Del análisis de la reducción catalítica 4-NP (siguiendo el mismo procedimiento utilizado para las estructuras híbridas Pt-BBSiOx), similar a los resultados mencionados anteriormente de otras dos estructuras híbridas basadas en Pt, hay un aumento gradual en las constantes de velocidad (k_{app}) de $24 * 10^{-3}s^{-1}$ a $111 * 10^{-3}s^{-1}$ con el aumento de las temperaturas de reacción de 30 °C a 70 °C. En el presente caso, los valores de k_{app} mayores en comparación con las estructuras híbridas Pt-BBSiOx y Pt-RHSiOx son indicativos de la mayor eficiencia de reducción catalítica de las estructuras híbridas Pt-EMSiOx con respecto a las otras dos estructuras híbridas. Las constantes de velocidad se usaron adicionalmente para calcular los parámetros termodinámicos.

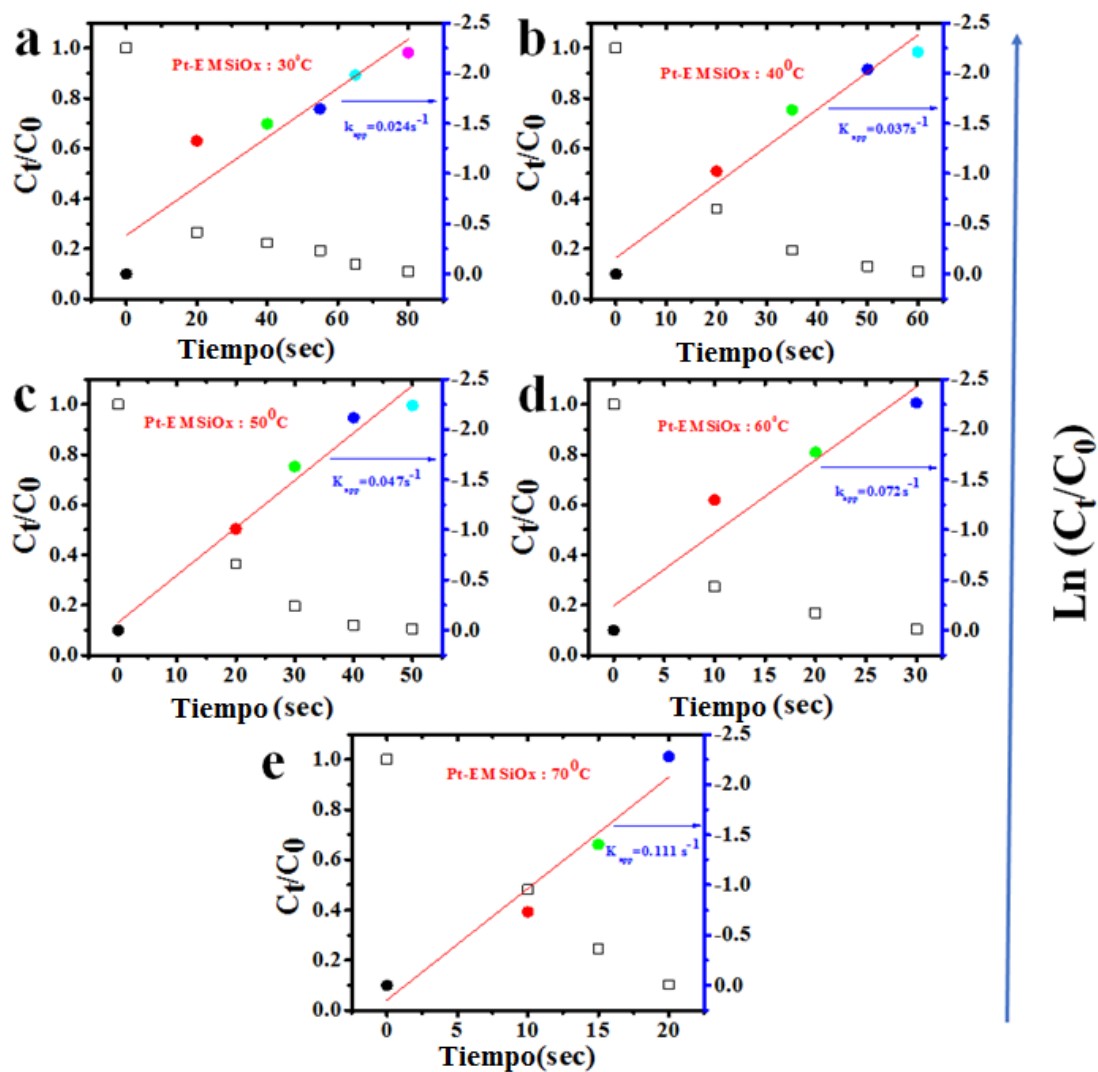


Figura 50. Cinética de la reacción catalítica de Pt-EMSiOx a diferentes temperaturas a (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C, (d) 60 °C y (e) 70 °C y las constantes de velocidad correspondientes (k_{app}) son 0.024, 0.037, 0.047, 0.072 y 0.111 s^{-1} respectivamente.

Determinación de los datos de reducción catalítica: después de los experimentos de adsorción, los experimentos de reducción catalítica se llevaron a cabo en lotes a diferentes

temperaturas con una concentración fija (como se menciona en la sección experimental) de 4-nitrofenol acuoso (4-NP), catalizador de Pt-SiOx y NaBH4 soluciones dentro de una cubeta de cuarzo de 3.5 mL. Las suspensiones se agitaron a temperaturas seleccionadas de 30, 40, 50, 60 y 70 °C, respectivamente. A intervalos de tiempo fijos, se extrajeron muestras de la mezcla de reacción y se analizaron en un espectrofotómetro UV / vis / NIR.

Cálculo de parámetros termodinámicos:

Los parámetros termodinámicos, es decir, energía libre de Gibbs (ΔG), energía de activación (E_a), entalpía (ΔH) y entropía (ΔS) se pueden obtener de las siguientes ecuaciones matemáticas:

Cálculo de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (1)$$

La energía de activación del proceso de adsorción se calculó utilizando la ecuación de Arrhenius de la siguiente manera:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (2)$$

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A) \dots \dots \dots (3)$$

$$\ln(k) = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln(A) \dots \dots \dots (4)$$

$$\ln(k) \text{ vs } \frac{1}{T}$$

$$-\frac{E_a}{R} = \text{Pendiente}$$

$R = \text{constante de gas } (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$

Cálculo de la entalpía de activación (ΔH) y la entropía (ΔS) utilizando la ecuación de Eyring:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{K_B}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots \dots \dots (5)$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left(-\frac{\Delta H}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln\left(\frac{K_B}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} \dots \dots \dots (6)$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) \text{ vs } \frac{1}{T}$$

a partir de la pendiente del gráfico se puede calcular el cambio en la entalpía

$$i. e., \left(-\frac{\Delta H}{R}\right) = \text{Pendiente}$$

y entropía de la constante (c)

$$\ln\left(\frac{K_B}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} = \text{Pendiente (c)}; \text{ desde el } \ln\left(\frac{k}{T}\right) \text{ vs } \frac{1}{T} \text{ grafico}$$

- *Dónde, A = Constante de Arrhenius,*
- *R = 8.314 J.k⁻¹.mol⁻¹;*
- *K_B = 1.381*10⁻²³ J.K⁻¹;*
- *h = 6.626*10⁻³⁴ J.k⁻¹.mol⁻¹;*
- *T= Temperatura absoluta en kelvin;*
- *k = k_{app} = Constante de tasa de pseudo primer orden*

Tabla 7. Valores de parámetros termodinámicos para la reducción catalítica de 4-NP utilizando catalizadores híbridos Pt-RHSiOx, Pt-BBSiOx y Pt-EMSiOx calculados utilizando modelos de cálculo de ecuaciones de energía libre y Arrhenius de Gibbs.

<i>Catalizador</i>	<i>T</i> (°C)	<i>Tiempo</i> (sec)	<i>TOC</i>	<i>K_{app}</i> (sec ⁻¹)	ΔG	<i>E_a</i> (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
<i>Pt-RHSiOx</i>	30	105	1.81	0.029	83.4	26.73	22.630	-206.7
	40	90	2.10	0.031	85.5			
	50	70	2.70	0.042	87.5			
	60	50	3.79	0.057	89.6			
	70	30	6.3	0.084	91.7			
<i>Pt-BBSiOx</i>	30	180	1.42	0.012	87.9	15.74	12.836	-239.1
	40	150	1.7	0.016	90.4			
	50	120	2.13	0.018	92.8			
	60	100	2.57	0.023	95.2			
	70	80	3.21	0.025	97.5			
<i>Pt-EMSiOx</i>	30	80	1.88	0.024	94.4	31.82	29.248	-215.3
	40	60	2.5	0.037	96.5			
	50	50	3.00	0.047	98.7			
	60	30	5.00	0.072	100.8			

	70	20	7.59	0.111	102.9		
--	----	----	------	-------	-------	--	--

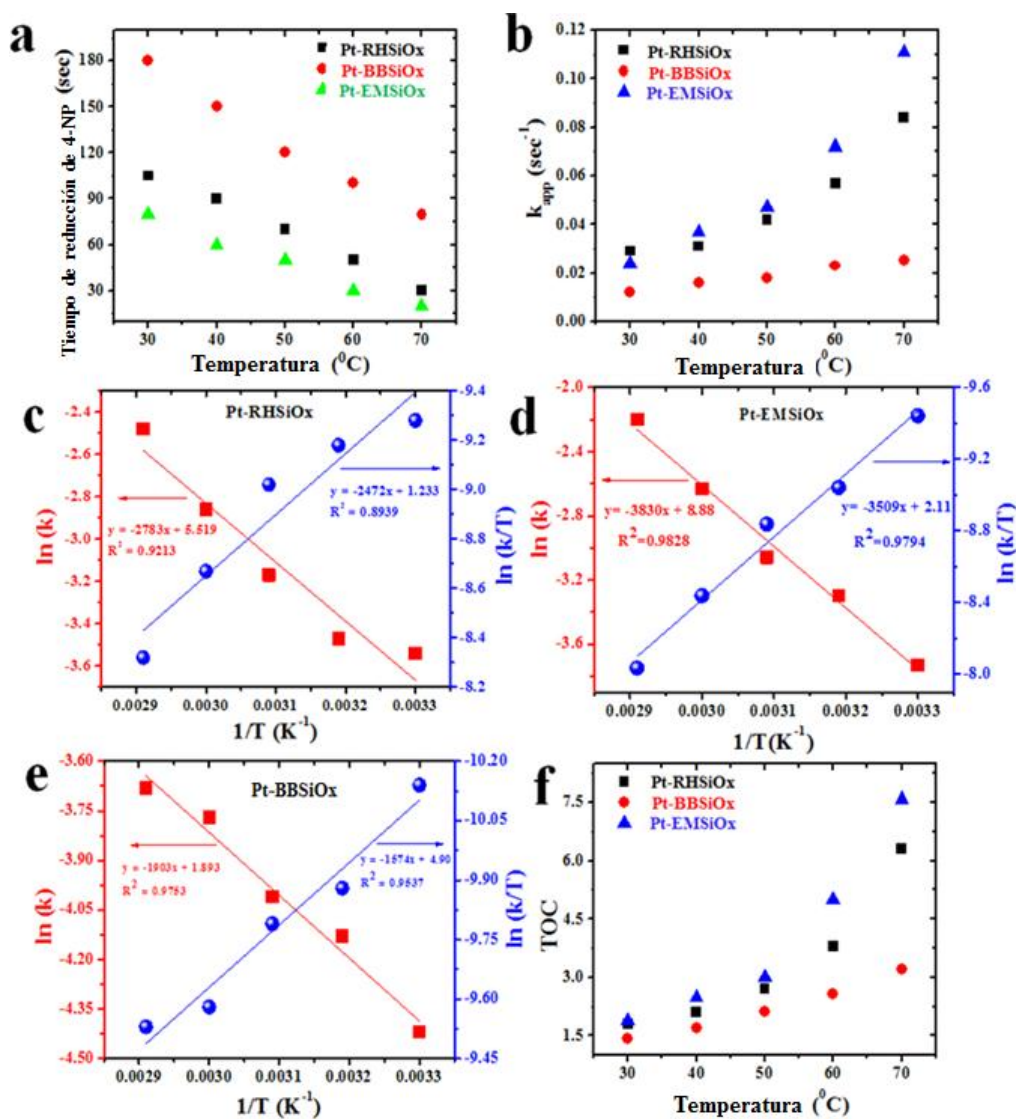


Figura 51. Cinética de (a) reducción dependiente de la temperatura de 4-NP, y (b) constantes de velocidad vs temperatura (calculada a partir de las gráficas $\ln(C_t/C_0)$ correspondientes a la reducción de 4-NP con el tiempo estudiado en función de

temperatura). Los parámetros termodinámicos como la energía de activación, la entalpía y la entropía se calcularon (los detalles se dan en la Tabla 1) utilizando las gráficas $\ln(k)$ vs $1/T$ (K^{-1}) e $\ln(k/T)$ vs $1/T$ (K^{-1}) para (c) Pt-RHSiOx, (d) Pt-EMSiOx, (e) Pt-BBSiOx y (f) Volumen de capacidad (TOC) de los catalizadores híbridos.

5.6 Propiedades termodinámicas

El análisis termodinámico del proceso de reducción catalítica se llevó a cabo variando las temperaturas de reacción de 30-70°C con un tamaño de paso de 10°C. De la información electrónica suplementaria, la Figura 48-50 y la Figura 51a revelan la dependencia significativa del tiempo de reacción de la temperatura de reacción de todos los sustratos de catalizador presentados, es decir, a temperaturas de reacción más altas, la reducción de 4-NP es muy rápida con constantes de velocidad en aumento (k_{app}) en comparación con las reacciones a temperatura ambiente (Figura 51b). Para obtener información de los parámetros termodinámicos, la energía libre de Gibbs y la energía de activación del proceso de reducción catalítica se calcularon utilizando la ecuación de Arrhenius, a partir de la cinética de la reacción de conversión de 4-NP. Para todos los catalizadores compuestos, examinamos la correlación entre $\ln(C_t/C_0)$ vs tiempo de reacción para todas las temperaturas de reacción (Figuras 48-50). A partir de la aproximación de pseudo primer orden, se observa la linealidad y el k_{app} aparente se obtiene a partir de la pendiente de $\ln(C_t/C_0)$ frente al tiempo de reacción en cada conjunto de condiciones de reacción presentadas en la Tabla 7. Aunque, en general, se encuentra que un aumento en la temperatura de reacción aumenta la constante de velocidad, es importante tener en cuenta que k_{app} para el catalizador Pt-EMSiOx a 70°C es mayor ($1.11 \times 10^{-3} s^{-1}$) que todos los demás catalizadores híbridos. El valor k_{app} para los catalizadores de Pt-RHSiOx y Pt-BBSSiOx a la misma temperatura de reacción fue de $8.4 \times 10^{-2} s^{-1}$ y de $2.5 \times 10^{-2} s^{-1}$, respectivamente.

Los parámetros termodinámicos del sistema, es decir, el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG), la energía de activación (E_a), la entalpía ($\Delta H^\#$) y la entropía ($\Delta S^\#$) se presentan en la Tabla 7 (calculada utilizando la Figura 51 (c-e)). Los valores de ΔG para todos los catalizadores híbridos fueron positivos, revelando un proceso endergónico con ΔG mayor ($90.79 \text{ kJ mol}^{-1}$) en el caso de EMSiOx (a 70°C) en comparación con los sustratos de sílice RHSiOx y BBSiOx donde los valores de ΔG son 84.65 y $66.75 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. La E_a se calculó en 31.84 , 23.13 y $15.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ para los catalizadores de Pt soportados con bambú, HR y BB SiOx, respectivamente. La relación entre los valores de entalpía y la capacidad de reducción catalítica de los sustratos se puede considerar como la energía de interacción de la cantidad adsorbida en la interfaz adsorbente-adsorbato. Los valores de entalpía ($\Delta H^\#$) son positivos para todos los sustratos del catalizador, mostrando la naturaleza endotérmica del proceso de reducción catalítica, con la máxima reducción catalítica de 4-NP para los sustratos de Pt-EMSiOx ($\Delta H^\# = 29.173 \text{ kJ mol}^{-1}$) para EMB, y el valor mínimo de $\Delta H^\#$ estaba en el BBSiOx para la adsorción de $13.086 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sin embargo, la reducción catalítica de 4-NP presenta un valor máximo en el catalizador de sustrato de sílice EMB con un valor de $29.173 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Capacidad de rotación (TOC)

La capacidad de rotación (TOC) es un parámetro importante para evaluar el rendimiento catalítico de los PtNPs, que puede calcularse dividiendo la masa molar del 4-NP con la masa molar de los PtNPs y el tiempo de reacción (Tabla 7). A medida que el tamaño y la forma de las NP participan significativamente en la mejora del rendimiento catalítico debido a la relación superficie-volumen y su potencial redox dependiente del tamaño, que a su vez podría promover la transferencia de electrones interfacial desde la superficie de la PtNPs a 4-NP en presencia de una alta concentración de iones BH^{4-} de inyección de electrones. Por

lo tanto, un valor de TOC mucho más alto de PtNPs en el sustrato EMSiOx a 70 °C (7.59 min^{-1}) con respecto a los otros dos catalizadores compuestos RHs y sustratos BBSiOx (6.3 y 3.21 min^{-1}) se atribuye a la mayor concentración de PtNPs en las superficie del sustrato de 3D EMSiOx que las de otras superficies de sustrato de sílice (ver Figura 51f), revelando una transferencia de electrones interfacial más rápida desde la superficie de PtNPs a 4-NP. Además, de acuerdo con los resultados de EDX, TEM y XPS, entre los tres sustratos de sílice utilizados en este estudio, EMSiOx soportó al catalizador, la presencia de un Pt% en peso más alto en comparación con otros sustratos dio lugar a su mayor rendimiento catalítico.

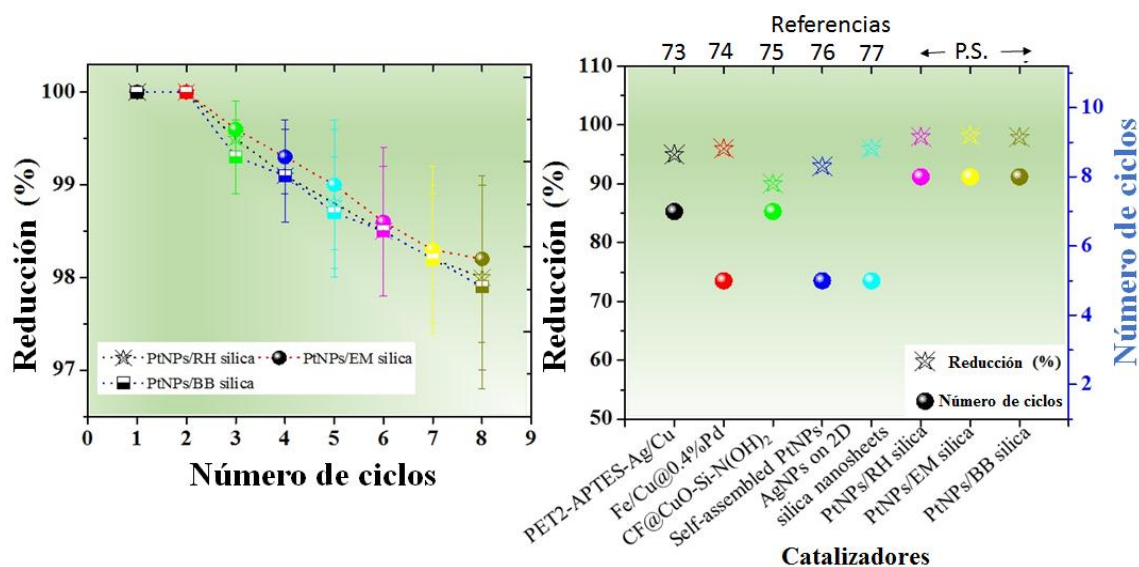


Figura 52. (a) Reutilización de sílice biogénica 3D (RHSiOx, negro), PtNPs compatibles con EMSiOx (rojo) y BBSiOx (azul) y (b) Comparación del rendimiento de reutilización de los catalizadores híbridos probados con los catalizadores similares informados en la literatura [73-77].

Teniendo en cuenta el tamaño medio de partícula de aprox. 2.2 nm de Pt NP de observaciones de HRTEM para todos los sustratos de catalizador y

contenidos de Pt de XPS en los sustratos de EMB, RHs y BBSiOx correspondientes a 0.82, 0.65 y 0.48 % en peso respectivamente. La excelente propiedad catalítica del catalizador EMSiOx se atribuye a la dispersión de alta densidad de PtNPs en la superficie del sustrato de sílice 3D, que ofrece muchos sitios activos para un contacto efectivo con los reactivos y una rápida transferencia de electrones interfaciales desde la superficie de PtNPs a 4-NP. Además, la reutilización de los catalizadores para la reducción de 4-NP con NaBH₄ se muestra en la Figura 52. Después de cinco ciclos, la alta actividad catalítica de los catalizadores no se modifica. Esto indica que los sustratos de sílice 3D son altamente estables para aplicaciones catalíticas. La disminución en la eficiencia de conversión de 4-NP a 4-AP con cada ciclo de reacción se puede atribuir a la pérdida de Pt NPs del soporte del catalizador durante el reciclaje. Se llevaron a cabo estudios de DRX sobre los catalizadores utilizados para identificar el cambio (si lo hubiera) en la cristalinidad o fase estructural después de su uso repetido (Figura 53). Como se puede observar en la Figura 53, las bandas de difracción en los espectros del catalizador utilizado (en reducción de 4-NP) son menos intensas y más anchas que las bandas de difracción correspondientes de catalizadores nuevos o no utilizados (Figura 26), lo que indica una pérdida de cristalinidad disminución de la cantidad de PtNPs en los soportes del catalizador. Si bien se espera que una disminución de PtNPs de los catalizadores híbridos reduzca su rendimiento catalítico en la reducción de 4-NP, las pruebas de reciclaje realizadas sobre ellos revelaron solo una reducción marginal en su rendimiento.

Para purificar el agua contaminada con 4-NP, se estableció un dispositivo experimental para "filtrar y catalizar" (que se muestra en la Figura 54). La concentración y la cantidad de 4-NP, catalizador y NaBH₄ para esta configuración se consideraron similares a los parámetros mencionados en la parte anterior de los

resultados para otros experimentos. Además, varios segundos después (<5 s), la mezcla se filtró utilizando un filtro de descompresión. Como resultado, solo 10 s más tarde (Figura 54 (b)), inicialmente el color visual del agua purificada es amarillo brillante, en 10 s el color se cambió a amarillo claro (Figura 54 (b)). Además, después de 20 s (Figura 54 (c)), el agua era incolora y desapareció el pico de absorción UV-vis atribuido a 4-NP a alrededor de 400 nm y apareció un nuevo pico alrededor de 300 nm que indica la formación de 4-AP (Figura 54 (d)). Este resultado indica que el uso del nanocompuesto de catalizador híbrido Pt-EMSiOx conduce a una reducción altamente eficiente de 4-NP (Figure 55).

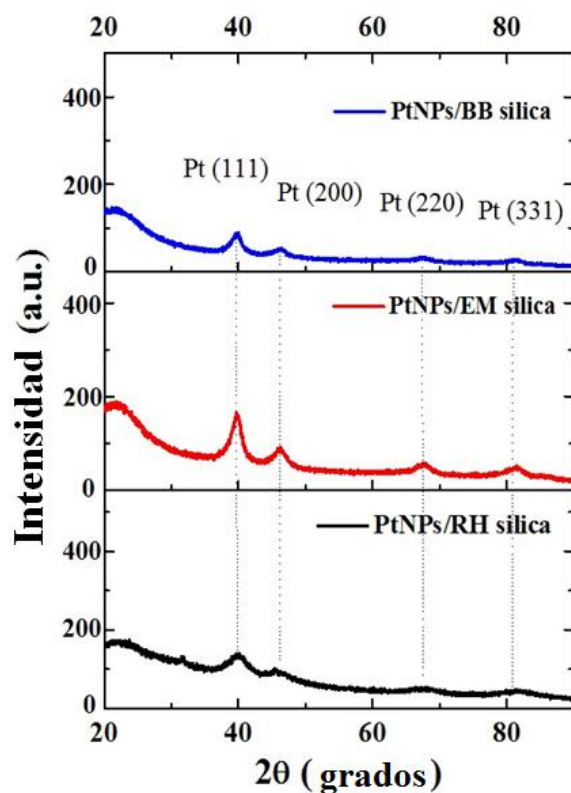


Figura 53. Patrones de DRX de los catalizadores híbridos (sustratos de sílice biogénicos BB, EM y RH incorporados a Pt) después de su uso en 8 ciclos de

catálisis. En comparación con los picos de Pt de los catalizadores no utilizados (Figura 26), el cambio relativo en las intensidades máximas de Si / Pt revela la disminución en el contenido de Pt.

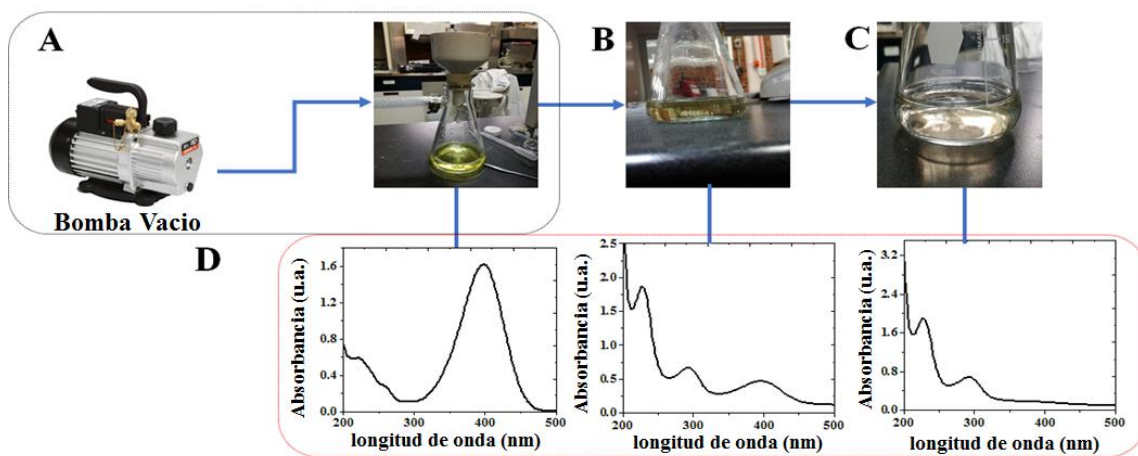


Figura 54 Fotografías digitales de filtración al vacío utilizadas para la purificación de agua contaminada con 4-NP (A) y el agua purificada después de 10 s (B), 20 s (C) y corresponden a sus espectros UV-vis (D)

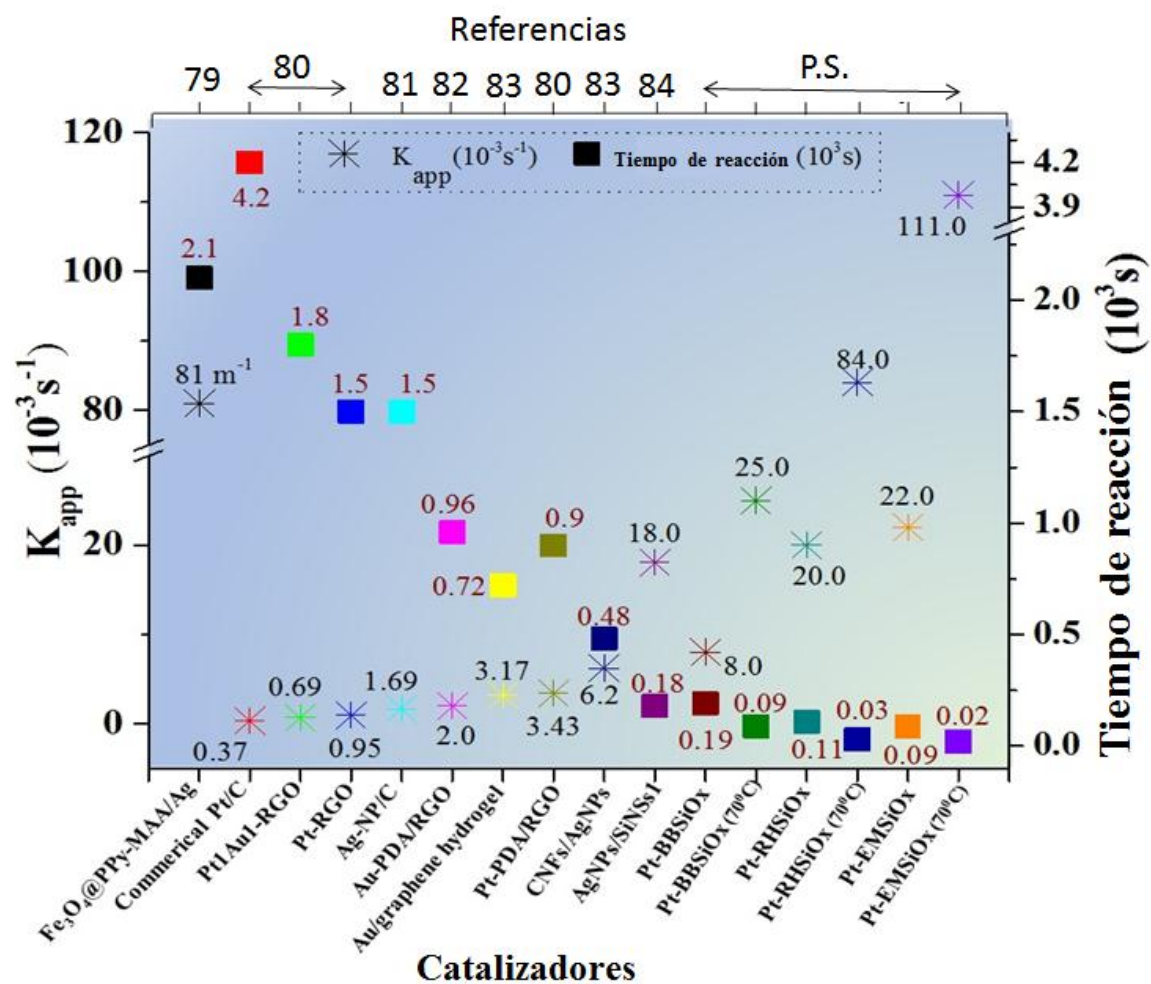
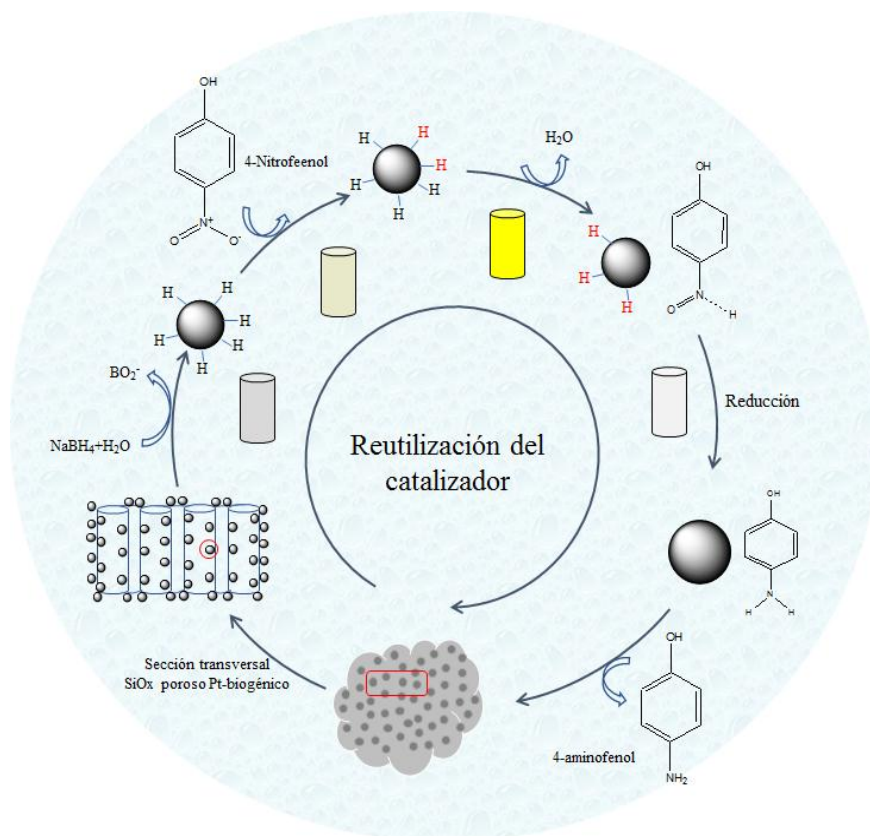


Figura 55. Comparación de los rendimientos catalíticos de varios catalizadores Ag / Au / Pt soportados [79-83, 80, 83, 84].

Mecanismo propuesto para la conversión de 4-NP a 4-AP utilizando Pt-SiOx como catalizador:



Esquema 16. Representación esquemática de los aspectos mecanicistas del proceso de reacción de reducción catalítica para la conversión de 4-nitrofenol en 4-aminofenol en presencia de NaBH_4 y PtNPs sobre sustratos de sílice biogénicos 3D mesoporosos. (H en rojo representa la participación en el siguiente paso en la reacción)

Las reacciones involucradas en la reducción catalítica de 4-nitrofenol a 4-aminofenol por sílice porosa biogénica decorada con Pt se muestran en el esquema 16. En la fase inicial, la cantidad excesiva de iones de borohidruro BH_4^- (del NaBH_4) se adsorbe en la superficie de nanopartículas de Pt, promueven la formación de enlaces de hidruro de Pt. En consecuencia, la adsorción del ion 4-nitrofenolato sobre las nanopartículas de Pt es seguida por la interacción del grupo nitro (del ion 4-nitrofenolato) con los iones hidruro para formar el complejo Pt-hidruro. Finalmente, el 4-aminofenol se forma como producto final a través

de diferentes pasos de las reacciones de hidro-des-oxigenación. Los Pt NPs presentes en las paredes porosas de los sustratos de sílice biogénicos mejoran la velocidad de reacción al aumentar el flujo de electrones de BH_4^{-1} a 4-NP. La destacada actividad catalítica de Pt-SiOx para la conversión de 4-NP a 4-AP probablemente se deba al fuerte efecto sinérgico (es decir, efecto geométrico y electrónico) entre SiOx y Pt. Las partículas de sílice porosas biogénicas pueden ayudar al relé de electrones y, por lo tanto, mejorar la actividad catalítica del catalizador Pt en Pt-SiOx para la reducción de 4-NP. La diferencia en el rendimiento catalítico de los tres tipos de catalizadores híbridos probados en el presente trabajo se atribuye no solo al diferente porcentaje en peso de Pt incorporado en los sustratos porosos sino también a la formación de nanopartículas de Pt distribuidas uniformemente (que es el caso de Pt-EM SiOx). En otras palabras, una porosidad relativamente más alta del catalizador híbrido Pt-EMSiOx conduce a la generación de un mayor número de sitios catalíticamente activos (nanopartículas de Pt de pequeño tamaño) para la reducción catalítica de 4-NP. Por lo tanto, la presencia de sustratos de sílice porosa biogénica en Pt-SiOx juega un papel vital en la mejora del proceso de reducción catalítica. Además, la sílice biogénica altamente porosa también puede actuar como filtro de profundidad incorporado para atrapar parte de los contaminantes suspendidos (más pequeños que el volumen de poros) dentro de la profundidad del sistema catalítico poroso.

Reutilización de la sal de Pt: en este trabajo, utilizamos una concentración mínima de sal de Pt (10 mM) para sintetizar las estructuras híbridas de Pt-SiOx. Se llevó a cabo otro conjunto de experimentos para reutilizar la sal de Pt mientras se sintetiza el proceso. Mientras sintetizamos estructuras híbridas de Pt-SiOx, generalmente solíamos centrifugar para eliminar el exceso de sal de Pt presente en la solución. Aquí también hicimos lo mismo, pero el exceso de sal de Pt se almacenó y se reutilizó para una mayor síntesis de las estructuras híbridas de Pt-RHSiOx. Aquí realizamos tres ciclos reutilizables de sal de Pt, en el que podemos ver una excelente reutilización de la sal de Pt para la primera reutilización de la sal

de Pt y los 2 ciclos restantes también tienen Pt, pero fue muy menor concentración en comparación con 1er ciclo. A partir de esto, podemos confirmar que existe la posibilidad de reutilizar cualquier sal metálica mientras se realiza este método de síntesis.

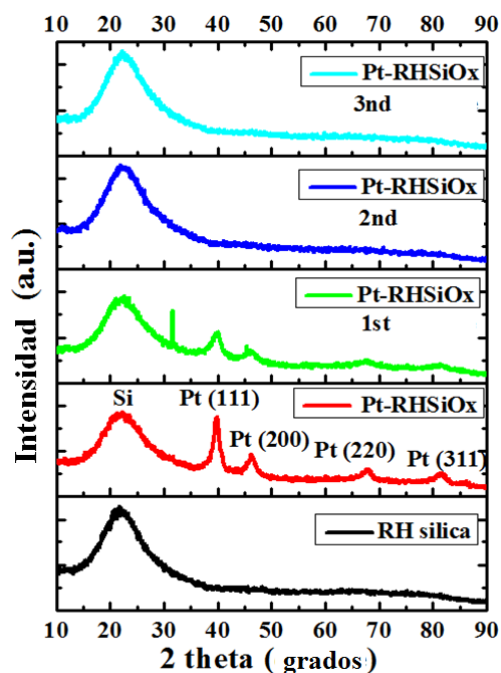






Figura 56 Espectros XRD del catalizador Pt-RHSiOx después de diferentes ciclos reutilizables de Pt.

La Figura 56 revela los espectros XRD de la sal de platino en la reutilización del catalizador híbrido Pt-RHSiOx, sintetizando las estructuras híbridas Pt-RHSiOx. El espectro XRD de RHSiOx y Pt-RHSiOx sintetizado se mostró en las dos primeras filas (desde la parte inferior). Después de la primera reutilización de la sal de Pt, hay un cambio drástico en las intensidades del plano DRX de PtNPs debido a la menor concentración de Pt la sal se usó para reducir como PtNPs y lo que significa la formación de estructuras híbridas Pt-RHSiOx con menos cantidad de concentración de PtNPs. A partir del segundo reciclado, no se observaron planes de XRD de PtNPs significativos, debido a una concentración muy menor o no se usó una cantidad significativa de sal de Pt para la formación de PtNPs en / sobre los sustratos porosos

de sílice. De este análisis podemos confirmar que existe la posibilidad de reutilizar la sal de Pt después de la preparación de Pt-RHSiOx inicial, incluso cuando la concentración inicial de sal de Pt es baja (10 mM).

Tabla 8. Análisis BET de la reutilización de la sal Pt mientras se sintetizan las estructuras híbridas Pt-RHSiOx con fotografías digitales.

Muestras (No. de reciclaje)	Área de superficie ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro (nm)	Fotografías digitales
RHSiOx	367.37	0.4495	1.64	
Pt-RHSiOx	264.35	0.3324	1.64	
Pt-RHSiOx (1)	273.61	0.3549	1.64	
Pt-RHSiOx (2)	122.78	0.2815	3.52	
Pt-RHSiOx (3)	128.43	0.2902	3.52	

De la tabla podemos ver que el área de superficie y el volumen de poros están disminuyendo, lo que podría atribuirse a la mayor cantidad de moléculas (o PtNP) que se han inmovilizado dentro de los poros. Como estamos reciclando la solución precursora de Pt después de cada inmovilización (reciclaje), la concentración de la sal de Pt en la solución se reduce, mientras que la cantidad de NaBH_4 sigue siendo la misma. Después del espacio ocupado por los iones Pt, otro espacio puede estar ocupado por el ion sodio o boro (Tabla 8). Como sabemos, el Pt es un gran elemento en comparación con el sodio y el boro, por lo que los poros no se pueden llenar de manera compacta con iones de Pt, pero una vez que se reduce la concentración,

estos pequeños iones obtienen más espacio para llenar el poro densamente. Además, podemos ver que el tamaño de poro se incrementa en los dos últimos reciclados, por lo que también la posible razón podría ser una gran cantidad de NaBH_4 , que es un agente reductor. Como se usa para la reducción de la sal de Pt en nanopartículas de Pt y la cantidad de sal de Pt se reduce después de cada reciclado, el exceso de NaBH_4 reduce las paredes del poro haciéndolas más anchas en su tamaño.

Capítulo VI

Conclusiones

Síntesis de nanopartículas de oro utilizando extracto de semilla *Coffea Arábica* (SCA)

- ✓ La síntesis verde de AuNPs utilizando extracto de semilla de *Coffea Arabica* se ha demostrado por primera vez, revelando una distribución de tamaños relativamente amplia y una eficiencia catalítica comparable con respecto a los AuNPs preparados con métodos convencionales.
- ✓ Las mediciones de SEM y XRD revelan el tamaño promedio de cristalito de alrededor de $\sim 49 \pm 3$ nm y ~ 49 nm respectivamente. La formación bien definida de AuNPs confirma la naturaleza multifuncional (agente reductor y estabilizador) del extracto de café Arábica. Debido a la presencia de biomasa, el tamaño promedio de NPs de DLS y XRD / SEM es diferente en un 10%.

Síntesis verde controlada de nanopartículas de Au usando extracto de fruta árabe de café

- ✓ Demostramos el uso del extracto natural de fruta de Arábica de café para la fabricación de nanopartículas de oro ajustables por tamaño a temperatura ambiente.
- ✓ El tamaño de las nanopartículas de Au podría controlarse mediante el ajuste del pH del extracto de CAF de la misma manera que en el proceso químico de Turkevich, que ocurre cerca del punto de ebullición del agua al utilizar el reductor agregado NaBH_4 .
- ✓ Se considera que la actividad catalítica de las nanopartículas de oro fabricadas por el proceso de síntesis verde mediado por CAF para la

degradación de 4-NP es comparable a las nanopartículas de oro fabricadas por el proceso de Turkevich. Como se esperaba, la actividad catalítica de los AuNPs fabricados por ambos procesos depende de su tamaño promedio.

- ✓ La discrepancia observada en las tasas de reducción de 4-NP de los GAuNPs (es decir, una dependencia lineal de la velocidad de reacción k con el tamaño de partícula) podría deberse a la variación en su dispersión de tamaño.
- ✓ Los resultados presentados en el presente estudio demuestran claramente que el proceso de síntesis verde mediado por CAF puede ser una buena alternativa a los procesos convencionales de reducción química para la producción de nanopartículas de metales nobles a gran escala para su utilización en la remediación ambiental.

Nanopartículas de oro mediadas por extracto de semillas de *Persea americana* (aguacate)

- ✓ Hemos informado sobre la fabricación de pequeñas nanopartículas de oro (Av-AuNP) utilizando extracto de semilla de aguacate en condiciones ambientales, manteniendo los principios de la química verde.
- ✓ La concentración del extracto de semilla de aguacate, la solución de oro, el pH y las condiciones ambientales externas desempeñan un papel importante en el control de la resonancia del plasmón superficial y el tamaño de los Av-AuNP.
- ✓ La detección de Hg (II), empleando pequeños Av-AuNP mediados por síntesis verde, se ha probado con éxito en presencia de Fe^{+3} en medio acuoso. En comparación con los otros iones metálicos informados, las nanopartículas Av-AuNPs revelan una excelente selectividad basada en la

absorbancia hacia Hg (II) / Fe (III), que se ha explicado utilizando la formación de la estructura núcleo-cubierta.

- ✓ Usando espectrometría UV-visible (espectros de absorción), se encuentra que el límite de detección es 50 nM y 30 nM para Hg (II) y Fe (III) respectivamente.
- ✓ Además, se ha demostrado una excelente eficacia catalítica de los Av-AuNP sintetizados para la reducción de contaminantes como el 4-nitrofenol y la degradación de varios contaminantes orgánicos como el azul de metileno (MB), el naranja de metilo (MO), el azul directo 24 (DB24), azul de bromofenol (BrPB) y azul de rodamina (Rh6B).
- ✓ Los estudios cinéticos correspondientes revelaron que el proceso de reducción y degradación siguió un modelo cinético de pseudo primer orden con menos tiempo de reacción y más valores de velocidad constante.
- ✓ La eficiencia catalítica de Av-AuNP se monitoreó mediante espectros UV-Vis antes y después de la degradación de contaminantes orgánicos y colorantes. Los resultados muestran que también se demostró que Av-AuNP posee un 100% de reducción catalítica de 4-NP y eficiencia de degradación hacia MB, MO y DB24.

Fabricación de superestructuras de platino 2D

- ✓ Se desarrolló un método simple de síntesis verde de un recipiente para sintetizar nanopartículas de Pt monodispersos, auto-ensambladas en superestructuras submicrométricas de forma cuadrada y rectangular.
- ✓ La síntesis de superestructuras 2D se llevó a cabo utilizando extracto acuoso de CAS tanto como agente reductor como estabilizante, sin requerir ningún otro disolvente, tensioactivo o reductor.

- ✓ La presencia de materiales carbonosos que se originan a partir de biomasa de extracto CAS en la superficie de las superestructuras de Pt de fase cúbica centrada en la cara mejora su capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos.
- ✓ Los SA-PtNPs fabricados demuestran la capacidad de reducción ultrarrápida de contaminantes orgánicos industriales como 4-NP y MB, tanto en solución acuosa como en estado adsorbido sobre superficie sólida.
- ✓ La cinética de degradación de colorante ultrarrápida de las superestructuras fabricadas se atribuye a la presencia de biomasa y grupos funcionales orientados alrededor de las nanopartículas de Pt auto-ensambladas monodispersos distribuidas uniformemente en sus superficies.
- ✓ Si bien los SA-PtNPs fabricados por el proceso de síntesis verde pueden separarse fácilmente de la mezcla de reacción catalítica y reutilizarse varias veces casi sin pérdida de actividad, la técnica utilizada para su fabricación puede ampliarse para el desarrollo de otras superestructuras metálicas y su ensamblaje sobre superficies semiconductoras funcionalizados, para su utilización como foto-ánodo en procesos foto-electroquímicos para la conversión de energía solar (p. ej., fotosíntesis artificial).

Estructuras híbridas de nanopartículas de platino y sílice porosa biogénica

- ✓ Las pequeñas nanopartículas de Pt de 2.0 a 3.0 nm (tamaño medio = 2.2 nm) podrían fabricarse y ensamblarse con éxito sobre la superficie de sustratos de sílice biogénicos porosos en 3D de diferentes orígenes biológicos a través de un simple proceso químico de dos pasos.

- ✓ El tamaño y la densidad de las nanopartículas de Pt sobre diferentes soportes de sílice biogénica dependen de su porosidad y la densidad de los grupos amino (de APTES) en su superficie.
- ✓ Todas las estructuras híbridas fabricadas muestran una alta actividad catalítica para la reducción de 4-NP por NaBH₄, con una reducción completa tan rápida como en 90 s a temperatura ambiente y dentro de 20 s a 70 °C. El mejor rendimiento catalítico manifestado por el catalizador Pt-EMSiOx podría estar asociado a una mayor área superficial (alta porosidad) de sílice EM y una buena dispersión de nanopartículas de Pt sobre él.
- ✓ Si bien una buena dispersión y una alta densidad de partículas de Pt generan una alta densidad de sitios catalíticos activos en la superficie del catalizador, la alta porosidad del soporte no solo facilita una buena adsorción de moléculas de analito en la superficie, sino que también mejora el proceso de transferencia de electrones Pt nanopartículas a las moléculas de analito (4-NP).
- ✓ Los catalizadores híbridos fabricados en este trabajo son altamente estables (químicos y térmicos), tienen un buen rendimiento de reutilización y pueden utilizarse de manera eficiente para la purificación rápida de aguas residuales contaminadas con 4-NP.

Referencias:

1. T. Chen, M. Pourmand, A. Feizpour, B. Cushman, B. M. Reinhard, Tailoring Plasmon Coupling in Self-Assembled One-Dimensional Au Nanoparticle Chains through Simultaneous Control of Size and Gap Separation, *J. Phys. Chem. Lett.* 4(2013) 2147–2152.
2. G. V. Hartland, Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3858–3887.
3. J. L. Montaña-Priede, O. Peña Rodríguez, U. Pal, Near-Electric-Field Tuned Plasmonic Au@SiO₂ and Ag@SiO₂ Nanoparticles for Efficient Utilization in Luminescence Enhancement and Surface-Enhanced Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 121(2017) 23062–23071.
4. Y. H. Kim, D. K. Lee, H. G. Cha, C. W. Kim and Y. S. Kang, Synthesis and Characterization of Antibacterial Ag–SiO₂ Nanocomposite, *J. Phys. Chem. C* 111(2017) 3629–3635.
5. N. K. R. Bogireddy, K. K. H. Anand, B. K. Mandal, Gold nanoparticles — Synthesis by *Sterculia acuminata* extract and its catalytic efficiency in alleviating different organic dyes, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 868–875.
6. N. M. Nadagouda, S. R. Varma, Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract, *Green Chem.* 8 (2008) 859–862.
7. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Seeding Growth for Size Control of 5–40 nm Diameter Gold Nanoparticles, *Langmuir* 17(2001) 6782–6786.

8. N. G. Bastús, J. Comenge, V. Puntes, kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: size focusing versus Ostwald ripening, *Langmuir* 27(2011) 11098–11105.
9. J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15700–15707.
10. N. K. R. Bogireddy, K. K. H. Anand, B. K. Mandal, Biofabricated silver nanoparticles as green catalyst in the degradation of different textile dyes, *J. Environ. Chem. Eng.* 4(2016), 56–64.
11. D. K. Gramotnev, S. I. Bozhevolnyi, *Plasmonics beyond the diffraction limit*, *Nature Photon.* 4 (2010) 83–91.
12. A. Kalsin, M. Fialkowski, M. Electrostatic self-assembly of binary nanoparticle crystals with a diamond-like lattice, *Science* 312 (2006) 420–424.
13. D. Zhang, R. Wang, et al. Synthesis of Ultra-long Copper Nanowires for High-Performance Trans-parent Electrodes, *J. Am. Chem. Soci.* 134 (2012) 14283–14286.
14. S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy, *Nature Materials* 10 (2011) 911–921.
15. Y. Yin, R. M. Rioux, et al. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect, *Science* 304 (2004) 711–714.
16. S. Pandey, B. M. Shivani, Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum, *Carbohydrate Polymers* 113 (2014) 525–531.
17. C. Wang, C. Siu, J. Zhang, J. Fang, Understanding the forces acting in self-assembly and the implications for constructing three-dimensional (3D) supercrystals, *Nano Research*, 8 (2015) 2445-2466.

18. Y. Shin, I. T. Bae, G. J. Exarhos, "Green" approach for self-assembly of platinum nanoparticles into nanowires in aqueous glucose solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 348 (2009) 191–195.
19. M. Stefanos, A. Thomas, M. Luis, B. B. Sara, P. S. Isabel, Pérez-Justea, Hydrophilic Pt nanoflowers: synthesis, crystallographic analysis and catalytic performance, *J. Cryst. Eng. Comm.* **18** (2016) 3422-3427.
20. Q. Wang, Y. Zhang, Y. Zhou, Z. Zhang, J. Xue, Y. Xu, C. Zhang, X. Sheng, N. Kui, Nanocasting synthesis of an ordered mesoporous CeO₂-supported Pt nanocatalyst with enhanced catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol, *RSC Adv.* 6 (2016) 730.
21. J.-G. Youa, C. Shanmugama, Y. W. Liu, C. -Ju. Yu, W. L. Tseng, Boosting Catalytic Activity of Metal Nanoparticles for 4-Nitrophenol Reduction: Modification of Metal Nanoparticles with Poly (diallyldimethylammonium chloride), *J. of Haz. Mat.* 2324 (2017) 420-427.
22. Y. Yunus, O. O. Tugba, I. Betu, G. Bahdisen, K. ultan, S. Aysun, D. Enes, D. Zeynep, S. Hakan, S. Fatih, Highly Monodisperse Pt/Rh Nanoparticles Confined in the Graphene Oxide for Highly Efficient and Reusable Sorbents for Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions, *Chem. Select* 2 (2017) 697 –701.
23. H. Sert, Y. Yildiz, T. Okayay, B. Sen, B. Gezer, S. Bozkurt, G. Başskaya, F. Sen, Activated Carbon Furnished Monodisperse Pt Nanocomposites as a Superior Adsorbent for Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions, *J. of Nano sci. and Nanotech.* 17 (2017) 4799-4804.
24. L. Wang, G. Hu, Z. Wang, B. Wang, Y. Song, H. Tang, Highly efficient and selective degradation of methylene blue from mixed aqueous solution by using monodisperse CuFe₂O₄ nanoparticles, *RSC Adv.* 5 (2015) 73327.

25. Yang Chen; Yao, Z.; Miras, H. N.; Yu-Fei Song. Modular Polyoxometalate-Layered Double Hydroxide Composites as Efficient Oxidative Catalysts, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 10812 – 10820.
26. B. K. Min, C. M. Friend, Heterogeneous Gold-Based Catalysis for Green Chemistry: Low-Temperature CO Oxidation and Propene Oxidation, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2709–2724.
27. C. W. Corti, R. J. Holliday, D. T. Thompson, Commercial aspects of gold catalysis, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 253– 261.
28. D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7852-7872.
29. M.S. Mauter, M. Elimelech, Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5843.
30. B. Yu, J. Xu, J.-H. Liu, S.-T. Yang, J. Luo, Q. Zhou, et al., Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide–chitosan aerogel, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 1044.
31. G. Eichenbaum, M. Johnson, D. Kirkland, P. O’Neill, S. Stellar, J. Bielawne, R. DeWire, D. Areia, S. Bryant, S. Weiner, D. Desai-Krieger, P. Guzzie-Peck, D.C. Evans, A. Tonelli, Assessment of the genotoxic and carcinogenic risks of *p*-nitrophenol when it is present as an impurity in a drug product, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 55 (2009) 33-42.
32. Y. Du, H. Chen, R. Chen, N. Xu, Synthesis of *p*-aminophenol from *p*-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts, *Appl. Catal., A* 277 (2004) 259-264

33. H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu, Synergistic Catalysis of Au@Ag Core–Shell Nanoparticles Stabilized on Metal–Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 1304-1306
34. R. Das, V. S. Sypu, H. K. Paumo, M. Bhaumika, V. Maharaj, A. Maity, Silver decorated magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@PPy-MAA/Ag) as highly active catalyst towards reduction of 4-nitrophenol and toxic organic dyes, *App. Cat. B*: 244 (2019) 546-558.
35. K. Baljeet, K. Navneet, K. Subodh, Colorimetric metal ion sensors – A comprehensive review of the years 2011–2016, *Coordination chemistry reviews* 358 (2018) 13-69.
36. M. Annadhasan, T. Muthu kumarasamy vel, B.V.R.Sankar, N. Rajendiran, Green Synthesized Silver and Gold Nanoparticles for Colorimetric Detection of Hg²⁺, Pb²⁺, and Mn²⁺ in Aqueous Medium, *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2014, 2, 887-896.
37. N. Yogarajah, S.H.T. Scott, Detection of trace arsenic in drinking water: challenges and opportunities for microfluidics, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2015, 1, 426-447.
38. N. Zhang, H. Chuang, Y. Xu, J. Jonathan, Z. Dongtang, C. Jason, K. Stephen, S. Yugang, Near-field Dielectric Scattering Promotes Optical Absorption by Platinum Nanoparticles, *Nat. Photo.* 10 (2016) 473-482.
39. D. R. Vardon, B. K. Sharma, H. Jaramillo, D. Kim, J. K. Choe, P. N. Ciesielski, T. J. Strathmann, Hydro-thermal catalytic processing of saturated and unsaturated fatty acids to hydrocarbons with glycerol for in situ hydrogen production, *Green Chemistry* 16 (2014) 1507-1520.
40. Z. Y. Tang, Z. L. Zhang, Y. Wang, S. C. Glotzer, N. A. Kotov, Self-assembly of CdTe nanocrystals into free-floating sheets, *Science* 314 (2006) 274–278.

41. K. C. Pratim, L. L. Hsing, G. P. Robert. HSAB principle. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1855–1856.
42. K. M. Kumar, B. K. Mandal, S. K. Tammina, Green synthesis of nano platinum using naturally occur-ring polyphenols, *RSC Adv.* 12 (2013) 4033-4039.
43. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Devis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Ed), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1979.
44. C. H. F. Peden, J. W. Rogers, N. D. S. Jr., K. B. Kidd, K. L. Tsang., Thermally grown Si₃N₄ thin films on Si(100): Surface and interfacial composition, *Phys. Rev. B* 47 (1993), 15622.
45. M. Stefanos, A. Thomas, M. Luis, B. B. Sara, P. S. Isabel, Pérez-Justea, Hydrophilic Pt nanoflowers: synthesis, crystallographic analysis and catalytic performance, *J. Cryst. Eng. Comm.* 18 (2016) 3422-3427
46. Q. Wang, Y. Zhang, Y. Zhou, Z. Zhang, J. Xue, Y. Xu, C. Zhang, X. Sheng, N. Kui, Nano casting synthesis of an ordered mesoporous CeO₂-supported Pt nano catalyst with enhanced catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol, *RSC Adv.*, 6 (2016) 730.
47. J.-G. Youa, C. Shanmugama, Y. W. Liu, C. -Ju, Yu, W. L. Tseng, Boosting Catalytic Activity of Metal Nanoparticles for 4-Nitrophenol Reduction: Modification of Metal Naoparticles with Poly (diallyldime-thylammonium chloride), *J. of Haz. Mat.* 324 (2017) 420-427.
48. P. Zhang, X. Yang, H. Peng, D. Liu, H. Lu, J. Wei, Gui, Magnetically recoverable hierarchical Pt/Fe₂O₃ microflower: Superior catalytic activity and stability for reduction of 4-nitrophenol, *J. Cat. Comm.* 100 (2017) 214-218.

49. Y. Maa, X. Wua, G. Zhang, Core-shell Ag@Pt nanoparticles supported on sepiolite nanofibers for the catalytic reduction of nitrophenols in water: Enhanced catalytic performance and DFT study, *Applied Catalysis B: Env.* 205 (2016) 262-270.
50. S. S. Sarmoor, S. J. Hoseini, R. H. Fath, M. Roushani, M. Bahrami, Facile synthesis of PtSnZn nanosheet thin film at oil–water interface by use of organometallic complexes: An efficient catalyst for methanol oxidation and p-nitrophenol reduction reactions, *Appl. Org. Chem.*, 32 (2017) e3979.
51. M. Wu, Y. Li, R. Yue, X. Zhang, Y. Huang, Removal of silver nanoparticles by mussel-inspired Fe₃O₄@polydopamine core-shell microspheres and its use as efficient catalyst for methylene blue reduction, *Scie. Rep.*, 7 (2017) 42773.
52. Y. Yunus, O. O. Tugba, I. Betu, G. Bahdisen, K. ultan, S. Aysun, D. Enes, D. Zeynep, S. Hakan, S. Fatih, Highly Monodisperse Pt/Rh Nanoparticles Confined in the Graphene Oxide for Highly Efficient and Reusable Sorbents for Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions, *Chem. Select* 2 (2017) 697 –701.
53. H. Sert, Y. Yildiz, T. Okyay, B. Sen, B. Gezer, S. Bozkurt, G. Başskaya, F. Sen, Activated Carbon Fur-nished Monodisperse Pt Nanocomposites as a Superior Adsorbent for Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions, *J. of Nano sci. and Nanotech.* 17 (2017) 4799-4804.
54. L. Wang, G. Hu, Z. Wang, B. Wang, Y. Song, H. Tang, Highly efficient and selective degradation of methylene blue from mixed aqueous solution by using monodisperse CuFe₂O₄ nanoparticles, *RSC Adv.* 5 (2015) 73327.
55. W. Zuo, G. Chena, F. Chena, S. Li, B. Wang, Green synthesis and characterization of gold nanoparticles embedded into magnetic carbon nanocages and their highly efficient degradation of methylene blue, *RSC Adv.* 6 (2016) 28774-28780.

56. C. Yang, Z. Yao, H. N. Miras, F. Yu Song, Modular Polyoxometalate-Layered Double Hydroxide Composites as Efficient Oxidative Catalysts, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 10812 – 10820.
57. D. Karthiga, A. S. Philip, Selective colorimetric sensing of toxic metal cations by green synthesized silver nanoparticles over a wide pH range, *RSC advances*, 2013, 3, 16765.
58. C. Radhakumary, K. Sreenivasan, Gold nanoparticles generated through "green route" bind Hg^{2+} with a concomitant blue shift in plasmon absorption peak, *Analyst*, 136 (2011) 2959–2962.
59. T. Rasheed, F. Nabeel, C. Li, M. Bilal, Rhodamine-assisted fluorescent strategy for the sensitive and selective in-field mapping of environmental pollutant $\text{Hg}(\text{II})$ with potential bioimaging, *Journal of Luminescence* 208 (2019) 519-526.
60. L. Wang, T. Li, Y. Du, C. Chen, B. Li, M. Zhou, S. Dong, Au NPs-enhanced surface plasmon resonance for sensitive detection of mercury(II) ions, *Bio sens. Bio electron.* 25 (2010) 2622–2626.
61. C.C. Huang, H.T. Chang, Parameters for selective colorimetric sensing of mercury(II) in aqueous solutions using mercaptopropionic acid-modified gold nanoparticles, *Chem Commun.* 12 (2007) 1215–1217.
62. C.J. Yu, W.L. Tseng, Colorimetric Detection of Mercury(II) in a High-Salinity Solution Using Gold Nanoparticles Capped with 3-Mercaptopropionate Acid and Adenosine Monophosphate, *Langmuir* 24 (2008) 12717–12722.
63. T. Rasheed, C. Li, F. Nabeel, W. Huang, Y. Zhou, Self-assembly of alternating copolymer vesicles for the highly selective, sensitive and visual detection and quantification of aqueous Hg^{2+} , *Chemical Engineering Journal* 358 (2019) 358, 101-109.

64. C. Umamaheswari, A. Lakshmanan, N.S. Nagarajan, Green synthesis, characterization and catalytic degradation studies of gold nanoparticles against congo red and methyl orange, *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 2018, 178, 33-39.
65. S. Kulkarni, M. Jadhav, P. Raikar, S. Raikar, U. Raikar, Core–Shell Novel Composite Metal Nanoparticles for Hydrogenation and Dye Degradation Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 3630–3639.
66. J. Li, C. Liu, Y. Liu, Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8426.
67. X. Q. Wu, X.W. Wu, Q. Huang, J.S. Shen, H.W. Zhang, *In situ* synthesized gold nanoparticles in hydrogels for catalytic reduction of nitroaromatic compounds, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 331, 210.
68. F. Lin, R. Doong, Catalytic Nanoreactors of Au@Fe₃O₄ Yolk–Shell Nanostructures with Various Au Sizes for Efficient Nitroarene Reduction, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 7844.
69. Kumar, M. Mondal, V. Meyappan, N. Sakthivel, Green one-pot synthesis of gold nanoparticles using *Sansevieria roxburghiana* leaf extract for the catalytic degradation of toxic organic pollutants, *Materials Research Bulletin*, 2019, 117, 18–27.

70. N.K.R. Bogireddy, U. Pal, L.M. Gomez, V. Agarwal, Size controlled green synthesis of gold nanoparticles using *Coffea arabica* seed extract and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction, *RSC advances*, 2018, **8**, 24819-24829.
71. S. Balaji, M.B. Kumar, Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by *Eucalyptus globulus* and their photocatalytic and antioxidant activity, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 785-797.
72. M. Meena Kumari and D. Philip, Degradation of environment pollutant dyes using phytosynthesized metal nanocatalysts, *Spectro chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 135, 632–638.
73. B. Nabil, N. M. Mohammad, E. A. Ahmida, N. Behary, C. Christine, V. Julien, O. Thoumire, A. Abdelkrim, Development of New Multifunctional Filter Based Nonwovens for Organics Pollutants Reduction and Detoxification: High Catalytic and Antibacterial activities, *Chem. Eng. Jour.* 356 (2019) 702-716.
74. C. Xu, X. Pan, L. Fang, J. Li, F. Li, Enhanced reduction of organic pollutants by Fe/Cu@Pd ternary metallic nanoparticles under aerobic conditions: Batch and membrane reactor studies, *Chem. Eng. Jour.* 360 (2019) 180–189.
75. B. Nabil, E. A. Ahmida, C. Christine, V. Julien, A. Abdelkrim, Polyfunctional cotton fabrics with catalytic activity and antibacterial capacity, *Chemical Engineering Journal* 351 (2018) 328–339.
76. N. K. R. Bogireddy, L. M. Gomez, I. O. Roman, V. Agarwal, Synthesis of gold nanoparticles using *coffea arabica* fruit extract, *Adv. Nano Res.* 5 (2017) 253-260,
77. Z. Yan, L. Fu, X. Zuo, H. Yang, Green assembly of stable and uniform silver nanoparticles on 2D silica nanosheets for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *App. Cat. B: Envi.* 226 (2018) 23–30.
78. R. Das, V. S. Sypu, H. K. Paumo, M. Bhaumik, V. Maharaj, A. Maity, Silver decorated magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@PPy-MAA/Ag) as highly active catalyst towards

- reduction of 4-nitrophenol and toxic organic dyes, *App. Cat. B: Envi.* 244 (2019) 546-558.
79. W. Ye, J. Yu, Y. Zhou, D. Gao, D. Wang, C. Wang, D. Xue, Green synthesis of Pt–Au dendrimer-like nanoparticles supported on polydopamine-functionalized graphene and their high performance toward 4- nitrophenol reduction, *App. Cat. B: Envi.* 182 (2016) 371-378.
80. W. Ye, J. Yu, Y. Zhou, D. Gao, D. Wang, C. Wang, D. Xue, Green synthesis of Pt–Au dendrimer-like nanoparticles supported on polydopamine-functionalized graphene and their high performance toward 4- nitrophenol reduction, *Appl. Catal. B: Envi.* 181 (2016) 371–378.
81. S. Tang, S. Vongehr, X. Meng, Carbon Spheres with Controllable Silver Nanoparticle Doping, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 977–982.
82. J. Li, C. Liu, Y. Liu, Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8426–8430.
83. P. Zhang, C. Shao, Z. Zhang, M. Zhang, J. Mu, Z. Guo, Y. Liu, In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles (AgNPs) on electrospun carbon nanofibers (CNFs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Nanoscale* 3 (2011) 3357–3363.
84. Z. Yan, L. Fu, X. Zuo, H. Yang, Green assembly of stable and uniform silver nanoparticles on 2D silica nanosheets for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *App. Cat. B: Envi.* 226 (2018) 23–30.

Apéndice

Artículos publicados

- [1] **NKR Bogireddy**, P Sahare, U Pal, F O M Sion, L M Gomez and V Agarwal, Fabrication of Platinum Nanoparticle Decorated Biogenic Porous Silica 3D hybrid structures and their high Catalytic Performance in 4-Nitrophenol degradation, Chemical Engineering Journal 388 (2020) 124237. (I.F.: 8.4)



Platinum nanoparticle-assembled porous biogenic silica 3D hybrid structures with outstanding 4-nitrophenol degradation performance

Naveen Kumar Reddy Bogireddy^a, Padma Sahare^b, Umapada Pal^c, Sion Federico Olive Méndez^d, Lorenzo Martinez Gomez^e, Vivechana Agarwal^{a,*}

^a Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEM, Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos 62209, Mexico

^b Instituto de Física y Matemáticas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, Mexico

^c Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla 72570, Mexico

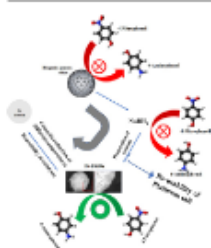
^d Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMA-V), Miguel de Cervantes No. 120, C.P. 31136 Chihuahua, Chih., Mexico

^e Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Físicas, Av. Universidad s/n, Cuernavaca, MOR 62210, Mexico

HIGHLIGHTS

- Small PINPs assembled over 3D biogenic porous silica from 3 different origins.
- Porous hybrid revealed outstanding catalytic performance in 4-nitrophenol reduction.
- High stability without significant change in catalytic efficiency after 8 cycles.
- Short purification time in 4-NP spiked water for possible industrial applications.
- PtSiOx catalyst may act as in-built depth filter to trap the suspended contaminants.

GRAPHICAL ABSTRACT



- [2] **NKR Bogireddy**, R Cruz-Silva, Miguel A. Valenzuela and V Agarwal, 4-nitrophenol optical sensing with N doped oxidized carbon dots, Journal of Hazardous materials 386 (2020) 121643. (I.F.: 7.7)

Journal of Hazardous Materials 386 (2020) 121643



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat



4-nitrophenol optical sensing with N doped oxidized carbon dots

N.K.R. Bogireddy^a, R. Cruz Silva^b, Miguel A. Valenzuela^c, Vivechana Agarwal^{a,*}

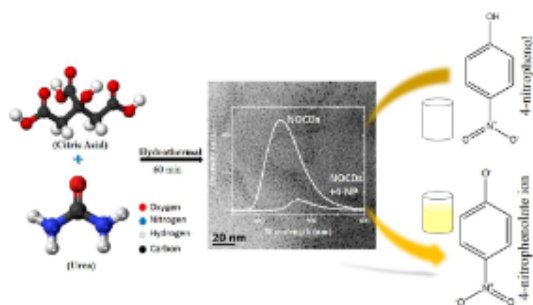


^a Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos 62209, Mexico

^b Global Aqua Innovation Center, Shizuoka University, Institute of Carbon Science and Technology, Faculty of Engineering, Shizuoka University, Nagano City, 380-8553 Japan

^c Lab. Catalís y Materiales, ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, 07738 CDMX, Mexico

GRAPHICAL ABSTRACT



- [3] **NKR Bogireddy***, Vivechana Agarwal*, *Persea Americana* Seed Extract Mediated Gold Nanoparticles for Mercury (II)/ Iron (III) sensing, 4-nitrophenol reduction, and organic dye degradation. *RSC advances* 9 (2019) 39834-39842. (I.F.: 3.1)

RSC Advances



PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)



Cite this: *RSC Adv.*, 2019, 9, 39834

***Persea americana* seed extract mediated gold nanoparticles for mercury(II)/iron(III) sensing, 4-nitrophenol reduction, and organic dye degradation†**

Naveen Kumar Reddy Bogireddy * and Vivechana Agarwal *

In this work, *Persea americana* (Avocado) seed extract mediated systematically optimized synthesis has been employed for the formation of small sized gold nanoparticles (Av-AuNPs) at different pH values. The size, shape and crystallinity of the as-prepared AuNPs have been studied using transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The nanoparticles were found to be selective towards mercury(II) upon the prior or subsequent addition of iron(III), revealing a blue shift and an enhancement of the characteristic surface plasmon resonance (at 519 nm). Similar absorbance based selectivity has been observed towards Fe(III) in the presence of Hg(II). The high sensitivity and selectivity of Av-AuNPs towards Hg(II) and Fe(III) has been attributed to the formation of core-shell structures. From the UV-visible spectroscopic measurements, the limits of detection for Hg(II) and Fe(III) are found to be 50 nM and 30 nM (around one order of magnitude less than the Environment Protection Agency limit of 0.7 μM for Fe(III) in drinking water) respectively, with an excellent linear dependence over a wide range of concentrations. Additionally, as-prepared Av-AuNPs have been demonstrated to be efficient in the reduction of organic pollutant 4-nitrophenol to 4-aminophenol and degradation of some organic dyes, such as Methylene Blue, Direct blue, Rhodamine 6G, Bromophenol blue and methyl orange. The use of the proposed Av-AuNPs for sensing and green catalysis can form the basis of high-performance analytical assays, effective multiplexed intracellular sensors, and sophisticated and sustainable probes/catalysts.

Received 9th October 2019
Accepted 25th November 2019

DOI: 10.1039/c9ra08233f

rsc.li/rsc-advances

- [4] **NKR Bogireddy**, Victor barba, V Agarwal, Nitrogen-Doped Graphene Oxide Dots-Based “Turn-OFF” H₂O₂, Au (III), and “Turn-OFF–ON” Hg(II) Sensors as Logic Gates and Molecular Keypad Locks, *ACS Omega*, 4 (2019) 10702–10713. (I.F.: 2.6)

This is an open access article published under an ACS AuthorChoice License, which permits copying and redistribution of the article or any adaptations for non-commercial purposes.



Cite This: *ACS Omega* 2019, 4, 10702–10713

<http://pubs.acs.org/journal/acsodf>

Article

Nitrogen-Doped Graphene Oxide Dots-Based “Turn-OFF” H₂O₂, Au(III), and “Turn-OFF–ON” Hg(II) Sensors as Logic Gates and Molecular Keypad Locks

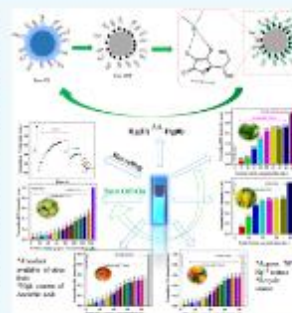
Naveen Kumar Reddy Bogireddy,[†] Victor Barba,[‡] and Vivechana Agarwal^{*,†}

[†]Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEM, Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos 62209, Mexico

[‡]Centro de Investigaciones Químicas-IICBA, Universidad Autónoma Del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos CP 62209, Mexico

Supporting Information

ABSTRACT: Fluorescent nitrogen-doped graphene oxide dots (NGODs) have been demonstrated as an on–off nanosensor for the detection of Hg²⁺, Au³⁺, and H₂O₂. As compared to L-cystine, where the luminescence signal recovery results from the detachment of Hg²⁺ from the NGODs, signal recovery through L-ascorbic acid (turn-off–on model) has been attributed to the reduction of Hg²⁺ to Hg⁰. The sustainable recovery of the photoluminescence signal is demonstrated using common citrus fruits containing vitamin C (L-AA), suggesting a promising practical usage of this sensing system. Additionally, the sensitivity of NGOD- and AA-originated signal recovery from the Hg(II)–NGODs mixture has been successfully tested in Hg²⁺ ion-spiked tap water from three different places. Mimic devices were executed and verified on the basis of characteristic spectral changes, and the possible utility of this system in electronic security and memory element devices has also been demonstrated. Considering an easy synthesis process and excellent performance of NGODs, this investigation opens up new opportunities for preparing high-quality fluorescent NGODs to meet the requirements of many applications.



- [5] **NKR Bogireddy**, U Pal, M. K. Kumar, J. M. Dominguez, L. Martinez, V. Agarwal, Green fabrication of 2D platinum superstructures and their high catalytic activity for mitigation of organic pollutants, *Catalysis Today*, 2019. (I.F.: 4.9)



Green fabrication of 2D platinum superstructures and their high catalytic activity for mitigation of organic pollutants

N.K.R. Bogireddy^a, U. Pal^b, M.K. Kumar^c, J.M. Domínguez^d, L. Martinez Gomez^c, V. Agarwal^{a,*}

^a Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, UAEM, Av. Univ. 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, 62209, Mexico

^b Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, Puebla Pue., 72570, Mexico

^c Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Físicas, Avenida Universidad s/n, Cuernavaca, MOR, 62210, Mexico

^d Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central L. Cárdenas Norte 152, 07730, San Bartolo Atepehuacan, Gustavo A. Madero, México City, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Self-assembly
Platinum
Nanoparticles
Catalytic reduction
4-Nitrophenol
Methylene blue

ABSTRACT

We report a simple eco-friendly green synthesis of self-assembled (SA) Pt nanoparticles, forming 2D sub-micrometric structures, from *Coffea Arabica* seed (CAS) extract. Small (~2 nm) spherical Pt nanoparticles organized in the form of square/rectangular shaped 2D superstructures, have been utilized as efficient reusable catalysts for the reduction of industrial pollutants such as 4-nitrophenol (4-NP), methylene blue (MB) and their mixtures in aqueous medium (as well as in adsorbed state), with the activity parameters 0.75, 0.68 and 0.94 s⁻¹ mg⁻¹, respectively. The green process utilized for the fabrication of platinum superstructures in the present work could be extended for the fabrication of other metallic superstructures for efficient reusable catalytic reduction of organic contaminants.

- [6] **NKR Bogireddy**, U Pal, L. Martinez Gomez, V. Agarwal, Size controlled green synthesis of gold nanoparticles using *Coffea arabica* seed extract and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction, *RSC Adv.* 8 (2018) 24819-24826. (I.F.: 3.1)



RSC Advances

PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)



Cite this: *RSC Adv.*, 2018, 8, 24819

Size controlled green synthesis of gold nanoparticles using *Coffea arabica* seed extract and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction†

N. K. R. Bogireddy,^a U. Pal,^{ib} L. Martinez Gomez^c and V. Agarwal^{ib} *^a

Well crystalline gold nanoparticles (AuNPs) of different sizes were fabricated using sundried *Coffea arabica* seed (CAS) extract at room temperature by controlling the pH of the green extract. The size, shape and crystallinity of the nanoparticles have been studied using electron microscopy and X-ray diffraction. The presence of phenolic groups (revealed through FT-IR studies) from the CAS extract are responsible both for the reduction of Au ions and stabilization of the formed AuNPs. The efficiency of the CAS extract mediated green synthesis technique for the production of AuNPs has been compared to the conventional chemical Turkevich technique, which not only uses a toxic reductant such as NaBH₄, but also operates around the boiling point of water. It has been observed that the CAS extract mediated synthesis process produces relatively bigger AuNPs at similar pH values of the reaction mixture in comparison to the AuNPs produced in the Turkevich process. Although the AuNPs synthesized using CAS extract are relatively larger and polydisperse in nature, their catalytic efficiencies for the degradation of an aromatic nitro compound (4-nitrophenol) are found to be comparable to the chemically fabricated AuNPs. Probable mechanisms associated with the formation of AuNPs and their size control in the CAS extract mediated green synthesis process have been discussed.

Received 21st May 2018
Accepted 29th June 2018

DOI: 10.1039/c8ra04332a

rsc.li/rsc-advances

- [7] **NKR Bogireddy**, L. Martinez Gomez, I. Osorio-Roman and V. Agarwal, Synthesis of gold nanoparticles using *Coffea Arabica* fruit extract, *Advances in Nano Research* 5 (2017) 253-260. (I.F.: 2.3)

Advances in Nano Research, Vol. 5 No. 3 (2017) 253-260
DOI: <https://doi.org/10.12989/anr.2017.5.3.253>

253

Synthesis of gold nanoparticles using *Coffea Arabica* fruit extract

Naveen Kumar Reddy Bogireddy¹, L. Martinez Gomez²,
I. Osorio-Roman³ and V. Agarwal^{*1}

¹ CIICAp, UAEM, Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, 62210 Mexico

² Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Instituto de Ciencias Fisicas,
Avenida Universidad s/n, Cuernavaca, MOR, 62210 Mexico

³ Facultad de Quimica, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile

(Received January 15, 2017, Revised May 29, 2017, Accepted August 01, 2017)

Abstract. We report a simple eco-friendly process for the synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) using aqueous extract from *Coffea Arabica* fruit. The formation of AuNPs was confirmed using absorption spectroscopy and scanning electron microscopy images. FT-IR analysis demonstrates the major functional groups present in *Coffea Arabica* fruit extract before and after synthesizing AuNPs. The Face Center Cubic (FCC) polycrystalline nature of these particles was identified by X-Ray diffraction (XRD) analysis. Taking into account the contribution of the biomass surrounding the AuNPs, dynamic light scattering (DLS) results revealed an average particle size of ~59 nm.

Keywords: green synthesis; AuNPs; FCC; *Coffea Arabica*; FE-SEM; DLS

Congreso

- ✚ Presentó una presentación oral en IMRC-2018 el “Coffea Arabic seed mediated Self assembled platinum nanoparticles for high catalytic degradation of organic pollutants”



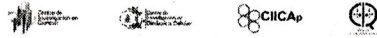
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Defensa de Tesis de Maestría y Doctorado
Defensa de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, a 20 de febrero de 2020.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada “Nuevos biomateriales para remediación ambiental” que presenta el alumno Naveen Kumar Reddy Bogireddy, para obtener el título de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. GILBERTO ANZUETO SÁNCHEZ	Aprobado	
DR. HÉCTOR MANUEL CASTRO BELTRÁN	Aprobado	
DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS	Aprobado	
DR. MOHAN KUMAR KESARLA (ICF-UNAM)	APROBADO	
DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ (ICF-UNAM)	APROBADO	
DRA. VIVECHANA AGARWAL	APROBADO	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.