

**Estudio de la Oxidación Catalítica del Alcohol Bencílico Mediada por el Plasmón  
Superficial de AuNPs/TiO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.**

**Angélica Stefany Sandoval Miranda**

**Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de Químico**

**Director**

**Fernando Martínez Ortega**

**Químico, MSc. en Química, Doctor en Química**

**Co-directora**

**Diana Blach Vargas**

**Química, Doc. En Ciencias Químicas**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad De Ciencias**

**Escuela De Química**

**Bucaramanga**

**2018**

*A Dios por ayudarme afrontar mis miedos y a mi familia  
por ser siempre un apoyo incondicional*

### Agradecimientos

Primero que todo quiero agradecer al Dr. Fernando Martínez y a mi co-directora la Dra. Diana Blach por su paciencia, su apoyo y por compartir sus conocimientos y experiencias durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT y a su director el Dr. Víctor Baldovino y al laboratorio de Bioquímica Molecular y a su directora la Dra. Stelia Méndez por acogerme y brindarme la oportunidad de realizar este proyecto en sus instalaciones.

A todos mis compañeros en el grupo de investigación CICAT por ayudarme siempre y especial al químico Jerffersson Rodríguez por su disposición para orientarme y escucharme durante este proceso.

A la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad Industrial de Santander por sus proyectos 1782 y 1819 y a Colciencias con su *proyecto es tiempo de volver*. Al parque tecnológico Guatiguará, UIS por sus instalaciones y en especial Laboratorio en Ciencia de Superficies por los servicios prestados gratuitamente.

A mi mejor amiga Angélica Pérez por su ayuda incondicional, sus consejos y sus chistes.

A toda mi familia, en especial a los seres queridos de Bucaramanga y Cúcuta por ser mi compañía, mi apoyo y por enseñarme cada día que las cosas más importantes en la vida son ustedes.

## Tabla de Contenido

Introducción .....	16
1. Objetivos .....	18
1.1. Objetivo General .....	18
1.2. Objetivos Específicos .....	18
2. Planteamiento del Problema.....	19
3. Justificación.....	20
4. Marco Teórico .....	21
4.1. Dispersión coloidal .....	21
4.2. Micela Inversa.....	22
4.3. Nanomateriales .....	23
4.4. Métodos de caracterización para NPs .....	27
4.5. Catálisis.....	29
4.5.1. Nanocatálisis .....	29
4.5.2. Fotocatálisis.....	29
4.6. Oxidación de alcoholes .....	32
5. Antecedentes .....	35
6. Metodología .....	38
6.1. Materiales, reactivos y equipos.....	38
6.2. Etapa 1: Preparación del catalizador.....	39
6.2.1. Síntesis de nanopartículas de oro. ....	39
6.2.2. Impregnación de las AuNPs en el soporte de TiO <sub>2</sub> NP .....	41
6.2.3. Remoción del agente surfactante.....	42
6.3. Etapa 2: Reacciones de oxidación.....	42
6.3.1. Monitoreo de las reacciones de oxidación por cromatografía de gases (GC).....	42
6.3.2. Recuperación y reutilización del catalizador .....	44
6.4. Etapa 3: Caracterización del material catalítico.....	45
6.4.1. Caracterización durante la síntesis y preparación del catalizador.....	46
6.4.2. Caracterización durante las reacciones de oxidación del alcohol bencílico.....	47
7. Resultados y Discusión .....	49
7.1. Caracterización de las nanopartículas de oro:.....	49
7.1.1. Determinación del tamaño hidrodinámico de las nanopartículas.....	50

7.1.2.	Caracterización por Espectroscopía Ultravioleta-Visible .....	50
7.1.3.	Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	52
7.1.4.	Caracterización por Espectroscopía Infrarroja .....	52
7.2.	Caracterización del catalizador AuNPs/TiO <sub>2</sub> .....	55
7.2.1.	Caracterización por Espectroscopía Infrarroja del catalizador .....	55
7.2.2.	Caracterización por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	57
7.2.3.	Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión .....	59
7.3.	Oxidación catalítica de alcohol bencílico con oxígeno molecular usando como catalizador AuNPs/TiO <sub>2</sub> .....	63
7.3.1.	Preparación de curvas de calibración para la conversión de alcohol bencílico a benzaldehído .....	63
7.3.2.	Ensayos de oxidación de alcohol bencílico.....	65
7.3.2.1.	Ensayos preliminares .....	65
7.3.2.2.	Efecto de la variación de la cantidad de AuNPs/TiO <sub>2</sub> utilizado .....	66
7.3.2.3.	Efecto del cambio de concentración de alcohol bencílico .....	67
7.3.3.	Ciclos de reutilización del material .....	68
7.3.4.	Selectividad de la reacción.....	70
7.3.5.	¿Cómo ocurre la oxidación catalítica por AuNPs/TiO <sub>2</sub> ? .....	70
8.	Conclusiones .....	72
9.	Recomendaciones.....	72
10.	Divulgación de Resultados .....	73
	Referencias Bibliográficas .....	75
	Apéndice .....	85

### Lista de Figuras

Figura 1. Estructura y fases de una micela inversa.....	22
Figura 2. Campos de aplicación de la nanotecnología.....	24
Figura 3. Esquema general del proceso de relajación interno del catalizador en presencia de moléculas aceptoras A, y donoras D (sustancias adsorbidas) a) en fotocátalisis común y b) fotocátalisis plasmónica.....	30
Figura 4. a) Nanopartícula metálica irradiada por luz. b) Procesos de relajación de la superficie-plasmón, el plasmón superficial localizado puede decaer radiactivamente mediante fotones reemitidos, o a través de excitación de electrones calientes (no radiactiva,).....	32
Figura 5. Reacciones de oxidación para los diferentes tipos de alcoholes. Adaptado de Wadde, L. Jr. ( 2011).....	33
Figura 6. Esquema de reacción para la oxidación de un alcohol secundario. Adaptado de Wade, L. Jr., (2011).....	34
Figura 7. Etapas experimentales del proyecto de investigación. ....	38
Figura 8. Representación del proceso de síntesis de las AuNPs empleando micelas inversas y como surfactante AOT.....	40
Figura 9. Procedimiento seguido en la primera etapa, síntesis de AuNPs.....	41
Figura 10. Procedimiento realizado para la impregnación de las AuNPs en el soporte de TiO <sub>2</sub> NP.....	41
Figura 11. Procedimiento para la remoción del agente surfactante. ....	42
Figura 12. Protocolo para el monitoreo de las reacciones de oxidación.....	43
Figura 13. Metodología para la recuperación y reutilización del catalizador.....	45
Figura 14. Caracterización en las etapas de síntesis y reacción de oxidación. ....	46

Figura 15. Diámetro hidrodinámico aparente para las micelas inversas de 0,1 M Agua/AOT/n-Hexano en función de $w_o$ .....	49
Figura 16. Espectro de absorción (RPS) para AuNPs después de 24 h de síntesis en nanoreactores de Agua/AOT/n-hexano.....	51
Figura 17. Micrografía TEM y distribución de tamaño de las AuNPs en solución.....	52
Figura 18. Comparación de los espectros FTIR de MI vacías y MI con AuNPs a) espectro de 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> b) espectro de 1800 – 650 cm <sup>-1</sup> .....	53
Figura 19. Comparación de los tres catalizadores de AuNPs/TiO <sub>2</sub> en diferentes situaciones. ....	55
Figura 20. Espectros FTIR del material posterior a los cinco ciclos de reuso con diferentes tratamientos térmicos. ....	56
Figura 21. a) Espectro general XPS del catalizador y espectros de alta resolución para la región del oro para las AuNPs/TiO <sub>2</sub> a) calcinadas a 300 °C, b) luego de un ciclo de reacción, c) después de 5 ciclos de reuso y secado a 100 °C y d) posterior a 5 ciclos de reacción y calcinado a 300 °C. ....	57
Figura 22. Micrografías TEM y distribución del tamaño de las AuNPs/TiO <sub>2</sub> en las muestras a) secadas a 100 °C después de síntesis, b) secadas a 100 °C y calcinadas a 300 °C después de síntesis, c) secado a 100 °C después de una reacción, d) secadas a 100 °C y calcinadas a 300 °C después de una reacción, e) secado a 100 °C después de los 5 ciclos de reuso y f) secado a 100 °C y calcinadas a 300 °C después de los 5 ciclos de reuso.....	60
Figura 23. Evaluación de la masa de catalizador usado a tres diferentes concentraciones de alcohol bencílico: a) 3.86 mM, b) 14.5 mM y c) 29.0 mM. ....	66
Figura 24. Evaluación de la masa de catalizador usado a 14,5 mM alcohol bencílico a) con relación al tiempo y b) respecto a la masa. ....	66

Figura 25. Variación del porcentaje de conversión a diferentes concentraciones de alcohol medidos usando 206 mg de catalizador. ....	67
Figura 26. Conversión de alcohol bencílico a benzaldehído durante los cinco ciclos de reuso a) catalizador secado a 100 °C y b) catalizador secado a 100 °C y calcinado a 300 °C respectivamente.....	69
Figura 27. Conversión de alcohol bencílico a benzaldehído usando 14,5 mM de alcohol y 206 mg de AuNPs/TiO <sub>2</sub> . ....	70
Figura 28. Ensayo de oxidación con atmósfera de N <sub>2</sub> durante los primeros 360 minutos y atmósfera de O <sub>2</sub> a partir de este tiempo. ....	71

### Lista de Tablas

Tabla 1. Variables macroscópicas y nanoscópicas en el método de preparación de NPs en microemulsión asistida y en particular en micela inversa. ....	25
Tabla 2. Técnicas más comunes de caracterización de nanomateriales.....	27
Tabla 3. Ensayos preliminares de la reacción de oxidación. ....	43
Tabla 4. Concentración superficial relativa de oro para las diferentes muestras de catalizadores analizadas. ....	58
Tabla 5. Distribución de tamaño promedio para las diferentes etapas de síntesis y reacción y cantidad de átomos por cada nanopartícula de oro. ....	61
Tabla 6. Curva de Calibración para el alcohol bencílico. ....	64
Tabla 7. Curva de calibración para el benzaldehído .....	64
Tabla 8. Corrección del porcentaje de conversión para los dos catalizadores usados durante los cinco ciclos. ....	68

## Glosario

**AB:** Alcohol Bencílico

**AOT:** Sal sódica del sulfosuccinato de bis-(2-etilhexilo), surfactante

**AuNPs:** Nanopartículas de oro

**CICAT:** Centro de Investigaciones en Catálisis

***d*<sub>App</sub>:** Diámetro hidrodinámico aparente

**DLS:** Dispersión Dinámica de Luz (*Dynamic Light Scattering*)

**DRX:** Difracción de Rayos X

**FID:** Detector de Ionización de llama (*Flame Ionization Detector*)

**FTIR:** Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

**FRX:** Fluorescencia de Rayos X

**GC:** Cromatografía de Gases

**GC-MS:** Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas

**IR:** Infrarrojo

**MI:** Micela inversa

**NPs:** Nanopartículas

**NP:** Nanopolvo

**O/W:** Aceite en agua

**PdI:** Índice de polidispersión

**PEG:** Polietilenglicol

**SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*)

**STEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión por Barrido (*Scanning Transmission Electron Microscopy*)

**St:** Solvente

**TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)

**t:** Tiempo de retención

**UV–VIS:** Ultravioleta – Visible

**w<sub>o</sub>:** Relación molar de agua y surfactante ([Agua]/ [Surfactante])

**W/O:** Agua en aceite

**XPS:** Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

**RESUMEN**

**TÍTULO: ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL ALCOHOL BENCÍLICO MEDIADA POR EL PLASMÓN SUPERFICIAL DE AuNPs/TiO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.\***

**AUTOR: ANGÉLICA STEFANY SANDOVAL MIRANDA\*\***

**Palabras claves:** micela inversa, nanopartículas, oxidación de alcoholes, fotocatalisis.

Actualmente la preparación de nanomateriales es uno de los campos de mayor investigación debido a la variedad de propiedades inherentes a su forma y tamaño. El desarrollo de catalizadores heterogéneos con partículas nanométricas que modifican la actividad y selectividad de reacción ha permitido el desarrollo de la *nanocatálisis* y su aplicación en oxidación catalítica, por ejemplo: la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído es de considerable interés tanto en el entorno científico como industrial. Sin embargo, la preparación de estos catalizadores requiere un control apropiado del tamaño de las nanopartículas y una distribución homogénea de éstas sobre el soporte empleado. En este trabajo se describe una forma alternativa a los métodos convencionales de síntesis in situ de nanopartículas de oro (AuNPs) con tamaño homogéneo menor a 10 nm, usando nanoreactores formados por micelas inversas de agua/AOT/hexano, ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>) como precursor e hidracina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) como reductor, con el propósito de formar nanopartículas de Au, monodispersas y estables en el tiempo, para su deposición homogénea sobre óxido de titanio (1% en peso) nanopolvo, y evaluar su actividad y selectividad en la oxidación del alcohol bencílico con luz láser ( $\lambda=530$  nm) y oxígeno molecular como oxidante a temperatura ambiente. La presencia de AuNPs/TiO<sub>2</sub> durante la reacción de oxidación de una solución 14,5 mM de alcohol bencílico se observó una conversión de 55%, después de 2 horas con una selectividad del 100% hacia el benzaldehído.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de química.  
Director: FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA. Co-directora: DIANA BLACH VARGAS.

**ABSTRACT**

**TITLE: STUDY OF THE CATALYTIC OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL MEDIATED BY THE SURFACE PLASMON OF AuNPs/TiO<sub>2</sub> AND O<sub>2</sub>.\***

**AUTHOR: ANGÉLICA STEFANY SANDOVAL MIRANDA\*\***

**Keywords:** reverse micelle, nanoparticles, alcohols oxidation, photocatalysis.

Recently, the preparation of nanomaterials is one of the fields of greater research due to the variety of properties inherent to its shape and size. The development of heterogeneous catalysts with nanometric particles that modify the activity and selectivity of the reaction has allowed the development of the nanocatalysis and its application in catalytic oxidation, for example: in particular the oxidation of the benzyl alcohol to benzaldehyde is of considerable interest in both the scientific and industrial environment. However, the preparation of these catalysts requires an adequate control of the nanoparticle size and distribution on the support. In this work is reported the catalytic activity of gold nanoparticles (AuNPs) supported on titanium dioxide (1% w/w) nanopowder. The nanoparticles were prepared by reverse micelles nanoreactors formed by water/AOT/hexane, to guarantee a nanometric size and a homogeneous distribution on the support. Oxidation photo-assisted of benzyl alcohol by AuNPs/TiO<sub>2</sub> with molecular oxygen and with 530 nm laser light was evaluate at room temperature. The activity of AuNPs/TiO<sub>2</sub> to benzyl alcohol oxidation was a conversion of 55% with a selectivity of 100% to benzaldehyde after 2 h.

---

\* **Working grade**

\*\* **Industrial University of Santander. Faculty of Science. School of Chemistry.  
Director: FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA. Co-director: DIANA BLACH VARGAS.**

## Introducción

La nanociencia y nanotecnología son nuevas ramas de la ciencia enfocadas al entendimiento, control y aplicación de los sucesos y propiedades de la materia a escala nanométrica (Chau, Wu, & Yen, 2007). En esta escala, la materia posee propiedades diferentes, de tal forma que los límites entre las distintas disciplinas científicas a menudo se ven comprometidos hasta el punto que pueden desvanecerse. Debido a lo cual, la nanotecnología posee, de forma innata, un fuerte carácter interdisciplinario (Domingo, 2010) (Silvestri et al., 2014).

Actualmente, la síntesis de nanopartículas y fabricación de nanomateriales, en general, es un campo bastante estudiado debido a las múltiples aplicaciones que pueden presentar (Blanco Bea, Pérez Tejeda, Acuña Pardo, & Carreño Cuador, 2011). Una de las aplicaciones que últimamente ha retomado gran interés en nanomateriales es la catálisis, la cual implica el uso de un catalizador con tamaño nanoparticulado que permita realizar reacciones en condiciones apropiadas, por ejemplo, la oxidación selectiva de alcoholes usando como fuente de oxígeno el O<sub>2</sub> molecular en lugar de oxidantes estequiométricos (Zanella, 2012). Por esta razón, las nanopartículas (NPs) de metales nobles como el platino (Pt), el paladio (Pd), el iridio (Ir), el renio (Rh), el oro (Au) y la plata (Ag) han sido evaluadas como catalizadores, al depositarlas en un soporte que brinde, además de otorgar estabilidad a las NPs sean activas en una reacción específica (Cardona, F, 2015).

La historia del oro (Au) en la catálisis inició con varios inconvenientes debido a las altas variaciones en su rendimiento catalítico, el cual dependía del método de preparación empleado y del tipo de soporte usado. Por lo cual, se ha estudiado con cuidado el método de preparación y la selección del soporte, así como la interacción metal/soporte y la morfología de las partículas de Au; concluyendo que tanto los procedimientos de preparación como los soportes modifican la actividad y selectividad del catalizador (El Kolli, Delannoy, & Louis,

2013), incluso se ha evidenciado resistencia a la desactivación, así como alta selectividad del oro frente a otros metales comúnmente usados, como el platino.

En este sentido, un estudio reciente (Pina, Falletta, & Rossi, 2015), sugirió que la actividad intrínseca de las nanopartículas de oro no soportadas en algunas reacciones como la oxidación aeróbica de alcoholes, es comparable o incluso mayor, a las reacciones generalmente catalizadas por nanopartículas soportadas (Mikami, Dhakshinamoorthy, Álvaro, & García, 2013).

La oxidación de alcoholes es uno de los procedimientos de síntesis orgánica más importantes a cualquier escala debido a que los alcoholes son sustancias que poseen uno o más grupos hidroxilo que se pueden transformar fácilmente en casi cualquier grupo funcional al reaccionar con otras sustancias (Wade, L. Jr., 2011). La desventaja de estas reacciones normalmente es el uso de reactivos en relación estequiométrica y disolventes halogenados; los cuales generan grandes cantidades de desechos que, en muchos casos, son extremadamente tóxicos. El uso de las NP metálicas ha permitido el uso de O<sub>2</sub> como oxidante, lo cual permite realizar un proceso químico sostenible y selectivo en la oxidación de alcoholes hacia aldehídos y ácidos (Pina et al., 2015) (Mertens et al., 2005).

## 1. Objetivos

### 1.1. Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de oro soportadas en nanopolvo de TiO<sub>2</sub> comercial, para realizar la oxidación selectiva del alcohol bencílico con O<sub>2</sub>.

### 1.2. Objetivos Específicos

- Obtener nanopartículas de oro de un tamaño entre 1-10 nm que sean monodispersas y estables, empleando nanoreactores como medio de síntesis.
- Implementar una metodología eficiente para depositar de manera homogénea, las nanopartículas de oro sobre el nanopolvo de TiO<sub>2</sub>.
- Determinar el tamaño de las AuNPs y su distribución.
- Estudiar como reacción modelo la oxidación del alcohol bencílico mediada por AuNPs/TiO<sub>2</sub>NP y luz.
- Determinar los ciclos mínimos de reutilización de AuNPs/TiO<sub>2</sub>NP como catalizador de la reacción de oxidación.

## 2. Planteamiento del Problema

Hoy en día, la mayoría de las cosas que se usan cotidianamente y lo que hay alrededor de los hogares, escuelas, universidades y demás son de origen sintético, es decir, fue necesario realizar una reacción química para obtener como producto un artículo de valor económico determinado. En algunos casos, la cantidad de residuos es elevada y son perjudiciales para el medio ambiente. Por esta razón, es necesario buscar reacciones selectivas que permitan obtener la mayor cantidad posible de un producto y minimizar la generación de residuos. La transformación de alcoholes a sus respectivos grupos carbonilos y carboxílicos mediante métodos convencionales poseen alta eficiencia; sin embargo, usan como oxidantes sustancias en cantidades estequiométricas como compuestos de cromo (sales, óxidos y el reactivo de Collis) generando grandes cantidades de desechos que aumentan el impacto ambiental y provocan serios problemas en la salud (Cabrera, A. & Osuna, M., 2006).

Otro inconveniente crucial que presenta la oxidación de alcoholes con métodos convencionales, es la baja selectividad hacia los aldehídos ya que estos son sustancias muy reactivas que se pueden transformar con relativa facilidad en ácidos carboxílicos (Cavani et al., 2014). Un ejemplo muy claro son las reacciones que se llevan a cabo en la industria farmacéutica, donde los rendimientos y el factor de economía atómica son bajos, generando gran cantidad de residuos y aumentando el costo de producción (Mirón, García, & Cruz, 2009).

### 3. Justificación

Los estudios realizados por S. Belmares et al. en nanocatálisis han encontrado que las nanopartículas y en especial las de oro, pueden prepararse con un tamaño entre 1 y 10 nm, las cuales catalizan selectivamente las reacciones de oxidación de alcoholes e incluso con un alto rendimiento que en algunos casos superan la actividad de las (nanopartículas de paladio) PdNPs con un tamaño similar (Belmares-Perales, Torres-López, Coparán-Elizondo, Arriaga-Garza, & Elizondo-Villarreal, 2013).

Además, de acuerdo a los resultados presentados por Pina y colaboradores, la actividad y selectividad de un catalizador Au/TiO<sub>2</sub> se evaluó en la oxidación de alcohol, usando como oxidante el O<sub>2</sub>. De acuerdo a estos resultados, Pina propone que la oxidación del alcohol involucra la etapa de la abstracción del hidrógeno por una especie activa de oxígeno, como el anión superoxo O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Pina et al., 2015), el cual podría ser generado a partir del oxígeno adsorbido por el oro, permitiendo el uso de O<sub>2</sub> como oxidante.

De acuerdo con lo anterior, se puede inferir que los catalizadores de Au soportados son activos y selectivos; sin embargo, su eficiencia depende de los métodos de preparación, que permitan la obtención de un tamaño nanométrico específico del metal y su monodispersión. Por ello, en este trabajo de grado se preparó un catalizador de AuNPs/TiO<sub>2</sub> mediante el empleo de micelas inversas como método de síntesis para controlar el tamaño de la nanopartícula y su estabilización durante su deposición sobre el TiO<sub>2</sub>; lo cual puede mejorar la eficiencia y selectividad en la oxidación del alcohol bencílico.

## 4. Marco Teórico

### 4.1. Dispersión coloidal

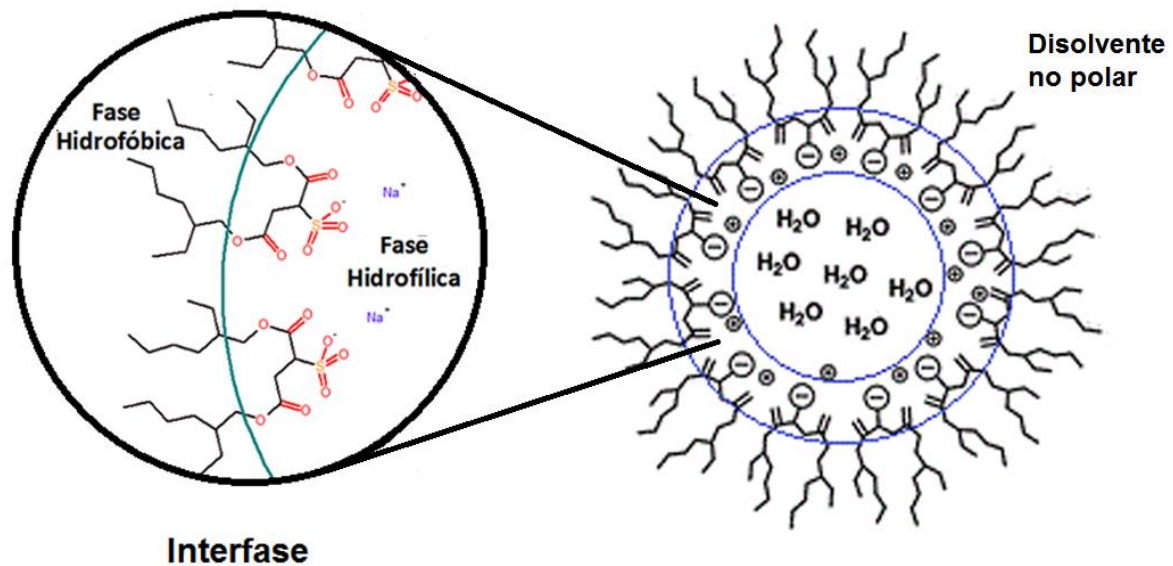
Actualmente, es común encontrar estudios significativos de sistemas coloidales en diferentes campos de la ciencia y, en especial, de formaciones micelares, ya sea en forma de una microemulsión o nanoemulsión (Anton & Vandamme, 2011).

Un sistema micelar puede ser descrito como un medio de reacción de escala microscópica o nanoscópica, los cuales normalmente son llamados indistintamente como nanoemulsiones o microemulsiones, sin tener en cuenta sus diferencias físicas y fisicoquímicas (Anton & Vandamme, 2011).

Sin embargo, las microemulsiones son en realidad sistemas micro-heterogéneos que se encuentran en equilibrio (J. M. Gutiérrez et al., 2008), mientras que las nanoemulsiones son emulsiones con un tamaño extremadamente pequeño, incluso menor al de las microemulsiones, logrando de esta forma estabilidad frente a la sedimentación y un aspecto translucido similar al de las microemulsiones (Conxita Solans & Solé, 2012). No obstante, las nano-emulsiones son sistemas que no están en equilibrio y con una tendencia espontánea a separarse en las fases que lo conforman (J. M. Gutiérrez et al., 2008). A pesar de ello, las nanoemulsiones pueden poseer una estabilidad relativamente alta que puede durar incluso años, generando interés en los investigadores al punto de estudiar las propiedades dadas a estos nanosistemas, gracias a su geometría confinada para posteriores aplicaciones como lo es la preparación de nanopartículas usando nanoemulsiones como nanoreactores (C. Solans, Izquierdo, Nolla, Azemar, & Garcia-Celma, 2005).

## 4.2. Micela Inversa

Las micelas son agregados supramoleculares formados por agentes de superficie activa (surfactante) en un medio dispersante (Purich & Allison, 1999), lo que permite la presencia de monómeros del surfactante en el medio dispersante, agregados micelares y monómeros absorbidos como una película en la interfase. Este surfactante está en equilibrio dinámico con todos estos componentes, por lo que puede decirse que las micelas son estructuras dinámicas, cuya estabilidad está en el rango de milisegundos a segundos (Fong, 2007).



*Figura 1.* Estructura y fases de una micela inversa. Adaptado de Faeder, J., & Ladanyi, B. M. (2000). Molecular Dynamics Simulations of the Interior of Aqueous Reverse Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(5), 1033–1046.

Las micelas inversas (W/O, agua en aceite, ver *figura 1*), son vesículas formadas por el ensamble de moléculas de surfactante (anfífilo, que actúa como una interfase entre los dos líquidos inmiscibles) en un medio apolar (Venables, Huang, & Schmuttenmaer, 2001), donde la cola hidrofóbica o las cadenas de hidrocarburos se encuentran en contacto con el medio dispersante (disolvente apolar) (Blach et al., 2014) y los grupos cabeza polares se encuentran

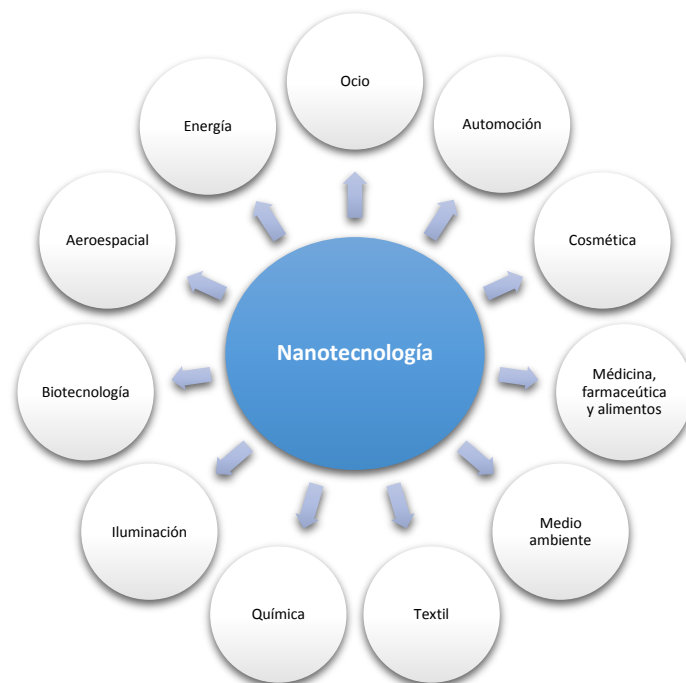
confinados en el interior de la estructura (Sharma, Yadav, Chowdhury, & Ganguli, 2015). De esta manera, es posible solubilizar las gotitas de agua presentes en el aceite (Khomane Ramdas B & Kulkarni Bhaskar D, 2008), ayudando a reducir la tensión interfacial entre los líquidos inmiscibles (Purich & Allison, 1999) (Pileni, 1993), proporcionando de esta forma algunos cambios en el entorno químico del agua (Faeder & Ladanyi, 2000) y las sustancias que puedan encontrarse confinadas en el interior de la micela (Nudelman, 2004).

Este núcleo acuoso de tamaño nanométrico puede actuar incluso como reactor para la síntesis de nuevos materiales de escala nanométrica, que pueden tener una distribución de tamaño relativamente estrecha (Sharma et al., 2015), lo cual es realmente importante en la preparación de materiales, ya que es posible obtener nanoestructuras homogéneas y monodispersas mediante el control de las variables determinantes en la estructura de la micela inversa (Uskoković & Drogenik, 2005). Algunas de las variables de control para las micelas inversas son la estructura del surfactante, el tipo de disolvente apolar, la relación molar entre el agua encapsulada y el surfactante ( $w_o = [H_2O] / [Surfactante]$ ), la concentración de los reactivos y la velocidad de intercambio micelar entre otros (Sharma et al., 2015).

#### **4.3. Nanomateriales**

Los materiales nanoestructurados son aquellos con tamaños de partículas en escala nanométrica (aproximadamente entre 1 a 100 nm), los cuales debido a los cambios generados por el ambiente químico en su alrededor y su tamaño pueden presentar propiedades eléctricas, químicas, estructurales, ópticas y magnéticas inusuales en comparación a sus análogos de escala macro, lo cual permite una gran variedad de aplicaciones como se puede ver en la *figura 2* (Poole & Owens, 2007); por consiguiente, las interacciones entre los átomos localizados en la superficie de un material dominan en relación a las del volumen, ver Tabla 1

(Ripoll, 2006) (Sánchez, 2011). Estos materiales pueden ser cerámicos, metálicos, semiconductores y poliméricos o una combinación de todos los anteriores (Wing, 2006) (Castagnino, 2006). Además, dependiendo de las medidas nanométricas del material, éste se puede clasificar como: materiales de dimensión cero (las nanopartículas), una dimensión (nanoalambres y nanotubos), dos dimensiones (películas delgadas con espesor entre 1 a 100 nm) y tres dimensiones (conformados por los anteriores) (Belmares-Perales et al., 2013) (Villa, Wang, Su, Veith, & Prati, 2010).



*Figura 2.* Campos de aplicación de la nanotecnología. Adaptado de Ávalos, A., Haza, A. I., Mateo, D., & Morales, P. (2013). Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente/silver nanoparticles: applications and toxic risks to human health and environment. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 7(2), 1.

En el caso de las nanopartículas metálicas, es posible observar el plasmón superficial, una propiedad óptica particular de cada metal, consecuencia del tamaño y la forma de la NP, lo

cual genera efectos cuánticos en la partícula debido al confinamiento de los electrones (Domingo, 2010). Esto ocurre debido a que los electrones libres del metal (electrones del orbital d) en una NP de tamaño menor a 50 nm se encuentran confinados en un espacio menor al camino libre, provocando confinamiento de estos electrones en la superficie del metal (Eustis & El-Sayed, 2006), y cuando las nanopartículas son expuestas a la radiación de la luz el campo eléctrico de la luz genera oscilación colectiva de los electrones en la superficie, dando lugar al denominado efecto de Resonancia del Plasmón Superficial (RSP) (Huang, Jain, El-Sayed, & El-Sayed, 2007).

Tabla 1. *Variables macroscópicas y nanoscópicas en el método de preparación de NPs en microemulsión asistida y, en particular, en micela inversa.*

<b>Parámetros</b>	
<b>Macroscópicos</b>	<b>Nanométricos</b>
Identidad de las especies químicas incluidas	Forma, tamaño y fuerzas estáticas de las micelas
Composición de la microemulsión	Número de agregación
Relación molar de agua/surfactante	Interacción dinámica, velocidad y tipo de fusión y disociación
Ph	Distribución de cargas alrededor de las partículas dispersas
Fuerza iónica	Curvatura de la película de surfactante y separación del grupo cabeza
Concentración de especies disueltas	
Método y velocidad de introducción de especies	Potencial de Coulomb de repulsión efectivo
Temperatura y presión	
Tiempo de maduración	Fuerzas de Van der Waals , interacciones hidrófobas y puentes de hidrógeno
Método y velocidad de agitación	
Nucleación homogénea y/o heterogénea	Duración de análisis

Nota: Adaptado de Zielińska-Jurek, A., R., J., & Grabowska, E., Z., A. (2012). Nanoparticles preparation using microemulsion systems. In *In Microemulsions-An Introduction to Properties and Applications* (Dr. Reza Najjar (Ed.)). Poland: InTech.

La nanotecnología es el desarrollo y la aplicación práctica de estructuras y sistemas en una escala nanométrica. Atendiendo a la dirección de la reducción, se distinguen dos tipos de nanotecnología:

1) Top-down, que consiste en reducir los componentes y estructuras de mayor a menor.

2) Bottom-up, a este tipo de nanotecnología se le conoce también como auto ensamblado. Consiste en crear y montar de menor a mayor, este tipo de nanotecnología nos permite crear y controlar la materia de una forma muy precisa.

Actualmente, existen varios métodos de síntesis para obtener diferentes estructuras de nanomateriales. No obstante, en este trabajo sólo se tuvo en cuenta los métodos de preparación de nanopartículas metálicas, los cuales incluyen métodos sonoquímicos, reducción por citrato, ablación laser, técnicas de  $\gamma$ -radiólisis y micelas inversas, entre otras (Heshmatpour, Abazari, & Balalaie, 2012). Estos métodos pueden generar partículas con una morfología específica, dependiendo de las condiciones de la síntesis. Por tanto, es importante tener en cuenta la aplicación de la nanopartícula y el método de preparación usado, de esta forma es posible obtener partículas homogéneas, monodispersas sin aglomeraciones (Uskoković & Drogenik, 2005).

Un método de síntesis que proporciona gran control sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas es la preparación por micelas inversas (Lopez-Quintela, 2003). La síntesis por este medio permite el intercambio de reactivos que se encuentran en las micelas vecinas, generando una distribución uniforme en toda la micela. Además, permite la preparación (nucleación y crecimiento) de las nanopartículas a la vez, gracias a los nanoreactores que se encuentran en el sistema, controlando de esta forma el tamaño. Otra ventaja que presenta este método respecto a los mencionados es que es posible obtener NPs a temperatura ambiente que posteriormente se pueden remover del medio prácticamente sin alterar su tamaño (Heshmatpour et al., 2012).

El método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar junto con un reductor y un estabilizante en una fase dispersante (Zanella, 2012), donde posteriormente mediante homogenización y reacciones internas en el sistema, se formarán las nanopartículas deseadas (Zielińska-Jurek, A. & Grabowska, E., 2012).

#### 4.4. Métodos de caracterización para NPs

Durante el desarrollo de este proyecto se emplearon técnicas espectroscópicas y microscópicas para caracterizar las AuNPs/TiO<sub>2</sub>, las cuales ayudarán en gran medida a esclarecer la estructura, dispersión y tamaño de las NPs de oro, entre otras variables, ver Tabla 2 (Cruz, M., 2014) (Villa, Wang, Su, & Prati, 2015). La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica en la que se transmite un haz de electrones de alta energía sobre una capa superficial fina de la muestra, en donde se genera una imagen producto de la interacción entre los electrones transmitidos por la muestra (Nakamura, Sommerdijk, & Zheng, 2017). Además, posee similitud con la técnica de transmisión (STEM). TEM es una técnica microscópica con muy buena resolución, ya que puede alcanzar resoluciones de 1 a 2 angstrom, permitiéndole así caracterizar mejor la fase cristalográfica, su orientación, mapeo elemental; dándole ventaja sobre materiales con películas delgadas (Egerton, 2011) (Finke, R & Hutchison, J., 2005).

Tabla 2. *Técnicas más comunes de caracterización de nanomateriales.*

<b>Característica</b>	<b>Técnicas</b>
Tamaño y distribución de tamaño	DLS (Dynamic Light Scattering) TEM (Microscopía electrónica de transmisión)
Análisis morfológico	TEM
Propiedades intrínsecas	XPS (Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) UV-Vis (Absorción del plasmón superficial)

Nota: Adaptado de Cruz, M. (2014, July). Síntesis, caracterización y empleo de Nanoclusters de Oro en el desarrollo de un inmunoensayo fotoluminiscente: aplicación a la determinación de IgE. Universidad de Oviedo, Oviedo. Retrieved from pdf.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), es una técnica útil que se ha convertido en uno de los métodos más importantes para el análisis superficial, la cual permite estudiar la química estructural de la superficie de un material determinado (Walls, 1990). Mediante esta técnica es posible determinar cuantitativamente la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y físico de los elementos en el material hasta un espesor determinado de la superficie a través de emisión de rayos X hacia el material (Watts & Wolstenholme, 2003) (Briggs, 1998).

La espectroscopia de absorción (UV-Vis), permite conocer el estado de agregación de sistemas coloidales de Au, a través del máximo de absorbancia, ya que por ejemplo nanopartículas dispersas con tamaños promedio entre 10 a 20 nm presentan una banda de absorbancia (SPR) cercana a 530 nm, mientras que nanopartículas más pequeñas (5 nm) tienden a acercar su banda de extinción a 500 nm (Zhong, Subramanian, Highfield, Carpenter, & Gedanken, 2005). El estudio de los espectros de absorción óptica de las nanopartículas metálicas se centra en la banda de resonancia plasmónica (Domingo, 2010). La posición y la forma de esta banda dependen principalmente del medio circundante, del tamaño, forma, polidispersidad y funcionalización de las partículas (Briggs, 1998).

La espectroscopia IR es una técnica analítica útil en la cuantificación y determinación estructural de una molécula con base en los espectros de absorción, emisión y reflexión. Los resultados obtenidos mediante los espectros de IR son secuela de las variaciones energéticas ocasionadas por las transiciones moleculares de un estado energético vibracional, rotacional y traslacional de una sustancia (Crouch, S. & Holler, F., 2008).

#### 4.5. Catálisis

La catálisis es un proceso encargado de aumentar la velocidad de una reacción química y, por ende, a disminuir la energía de activación necesaria en la etapa limitante de la reacción, para convertir los reactivos en el producto deseado por medio de una sustancia llamada catalizador sin alterar la termodinámica de la reacción (Cardona, F, 2015).

**4.5.1. Nanocatálisis.** La nanocatálisis se basa en las características y propiedades que poseen los materiales nanométricos, en contraste con los catalizadores de tamaño micrométricos, las cuales les confieren una actividad catalítica altamente específica. En general, las propiedades que les da ventaja a los nanocatalizadores, son:

- ✓ Alta relación superficie/volumen, concediéndoles una cantidad considerable de sitios activos por unidad de área en comparación con los materiales heterogéneos.
- ✓ Alto potencial zeta, previniendo la agregación de NPs en solución.
- ✓ Viabilidad para separación y reutilización, volviéndolos rentables, y, además, minimiza la posibilidad de contaminar el catalizador con el producto.

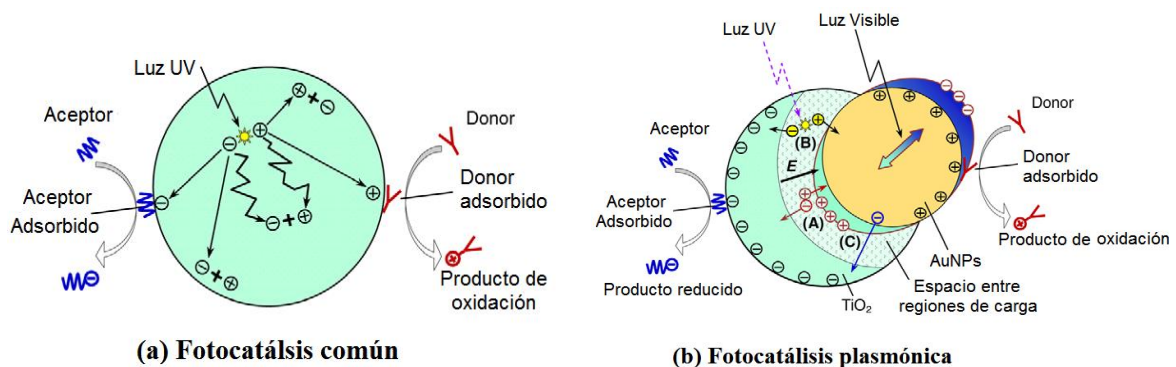
**4.5.2. Fotocatálisis.** La fotocatálisis puede definirse como modificación de la velocidad de la reacción debido a la absorción de luz por un catalizador o un sustrato (Ohama & Gemert, 2011). Lo anterior indica que pueden ocurrir dos tipos de reacciones:

- ✓ El primero corresponde a la excitación directa del catalizador, de forma que éste absorba los fotones necesarios para ser usados en una reacción.
- ✓ El segundo proceso es consecuencia de la excitación de las moléculas de la sustancia de interés sobre la superficie del catalizador, que al relajarse transfieren sus electrones al catalizador.

La fotocatalisis puede ser llevada a cabo en un medio homogéneo (líquido/líquido) o en medio heterogéneo (gas/sólido o líquido/sólido) (Adán, 2008), donde normalmente se usan como catalizadores un semiconductor de banda ancha (Herrmann, 1999), generalmente óxidos de metales de transición, entre los que destaca el TiO<sub>2</sub> (Olleros, 2013). La fotocatalisis heterogénea, al igual que otros procesos catalíticos llevados a cabo en medio heterogéneos, se divide en cinco etapas:

1. Transferencia de los reactivos en la fase líquida o gaseosa a la superficie del catalizador
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos provenientes de la fase fluida
3. Reacción en la fase adsorbida (reactivos adsorbidos en la superficie del catalizador)
4. Desorción de los productos de reacción
5. Remoción de los productos de la región de interfaz y/o difusión hacia la fase fluida

entre los cinco pasos anteriores en catálisis heterogénea, cabe destacar el tercero debido a la naturaleza de la fotocatalisis, puesto que el modo de activación de un catalizador ocurre de forma fotónica (ver *figura 3a*), en lugar de una activación térmica como en la catálisis convencional (Herrmann, 1999).



*Figura 3.* Esquema general del proceso de relajación interno del catalizador en presencia de moléculas aceptoras A, y donoras D (sustancias adsorbidas) a) en fotocatalisis común y b)

fotocatálisis plasmónica. Adaptado de Zhang, X., Chen, Y. L., Liu, R.-S., & Tsai, D. P. (2013). Plasmonic photocatalysis. *Reports on Progress in Physics*, 76(4), 046401.

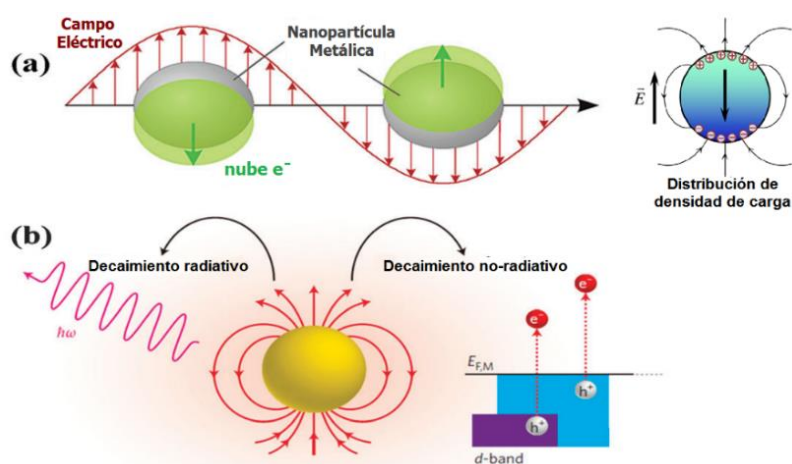
La activación fotónica ocurrida por la absorción de fotones en la tercera etapa puede dividirse, a su vez, en las siguientes tres etapas

1. Absorción de fotones por el catalizador
2. Creación de pares electro-hueco ( $e^-/h^+$ ) que pueden migrar a la superficie del catalizador.
3. Reacción de transferencia de electrones con las especies adsorbidas.

Actualmente, la fotocatálisis plasmónica es una de las nuevas ramas de la fotocatálisis que mayor interés ha tenido debido a que ha demostrado que los plasmones superficiales presentes en las nanoestructuras ayudan a mejorar en la eficiencia fotocatalítica bajo irradiación de luz visible, aumentando la posibilidad de usar la luz solar en diversas aplicaciones (Zhang et al., 2013). La fotocatálisis plasmónica emplea nanopartículas de metal noble dispersadas en semiconductores para concentrar y orientar la energía de la luz visible (Cushing et al., 2012), que puede ser de baja intensidad, en las moléculas adsorbidas, aumentando la eficiencia y la selectividad en la reacción (Kale, Avanesian, & Christopher, 2014).

La fotocatálisis plasmónica se basa en la excitación del LSPR (resonancia del plasmón superficial localizado) (ver *figura 3b*), la cual genera una acumulación considerable de fotones y, además, una gran concentración de electrones energéticos en la superficie producto de la redistribución de la densidad de carga (C. Wang & Astruc, 2014). Una vez que los electrones excitados de la superficie absorben la suficiente energía como para activar las moléculas adsorbidas por las nanopartículas, inician un proceso de transferencia de energía hacia estas moléculas y hacia el semiconductor, denominado proceso de decaimiento por

excitación del plasmón, el cual dependiendo del tamaño de la nanopartícula y de las características del plasmón, puede decaer por dos caminos diferentes: el primer proceso es de desintegración radiactiva, es predominante en partículas grandes (mayores de 40 o 50 nm) y da como resultado dispersión. Mientras que el otro proceso es no radiactivo característicos de nanopartículas pequeñas (ver *figura 4b*), el cual permite mejorar la absorción y los procesos de excitación de electrones y agujeros en la nanopartícula.



*Figura 4.* a) Nanopartícula metálica irradiada por luz. b) Procesos de relajación de la superficie-plasmón, el plasmón superficial localizado puede decaer radiactivamente mediante fotones reemitidos, o a través de excitación de electrones calientes (no radiativa,). Adaptado de Wang, C., & Astruc, D. (2014). Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion. *Chem. Soc. Rev.*, 43(20), 7188–7216.

#### 4.6. Oxidación de alcoholes

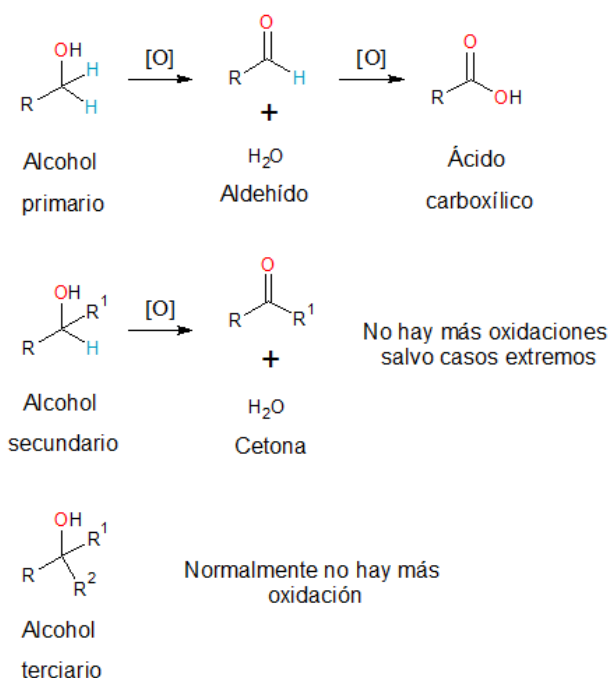
En química orgánica, la definición de oxidación se puede entender como el resultado de agregar un agente oxidante como el oxígeno y/o por la pérdida de hidrógeno (Wade, L. Jr., 2011) (Cabrera, A. & Osuna, M., 2006).

Un ejemplo de estas reacciones son las sucedidas en los alcoholes, en donde dependiendo del tipo de alcohol, del oxidante agregado (KMnO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaClO, óxidos de metales como CrO<sub>3</sub>, entre otros) y la temperatura se descomponen generando grupos carbonilo debido a la

pérdida de hidrógeno. Las condiciones que debe cumplir un oxidante ideal en cualquier tipo de oxidación son:

- ✓ Oxidar con un buen rendimiento en una gran variedad de sustancias (alcoholes) que tengan diferentes funcionalidades.
- ✓ Poder ser usados a diferentes escalas (nivel industrial y del laboratorio)
- ✓ Ser tan verde como sea posible, considerando seguridad del trabajador, la ecotoxicidad y la economía atómica.

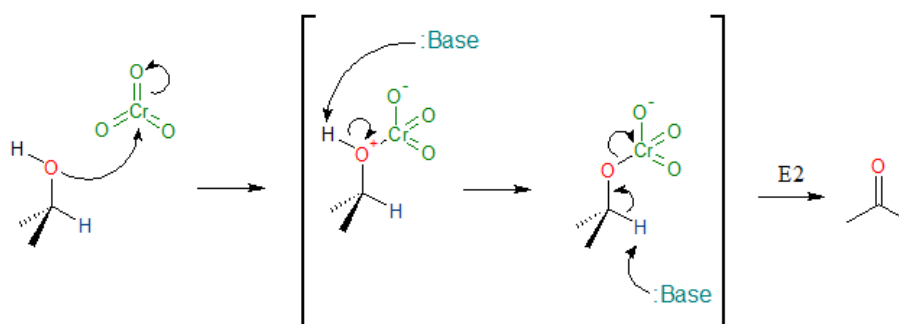
Los alcoholes primarios inicialmente se oxidan a aldehídos, los cuales se oxidan con facilidad hasta formar ácidos carboxílicos (Matías, 2005), ver *figura 5*; por esta razón, se convierte en una dificultad aislar el aldehído formado puesto que los oxidantes usados son lo suficientemente fuertes como para seguir oxidando.



*Figura 5.* Reacciones de oxidación para los diferentes tipos de alcoholes. Adaptado de Wade, L. Jr. (2011). Química orgánica (Séptima edición, Vol. 1). Pearson Educación.

Por esta razón, a veces se usan oxidantes más suaves que permitan disminuir el ataque de éste, como el clorocromato de piridinio (PCC) disuelto en disolventes no polares; también llamado reactivo de Collins, que limita la oxidación hasta los aldehídos, aumentando el rendimiento de la reacción. La desventaja de estos oxidantes es su alto costo y su alto grado contaminante, al igual que otras sales y óxidos metálicos de transición tienden a generar muchos subproductos nocivos para el medio ambiente y para la salud humana (Wade, L. Jr., 2011) (Herbert & others, 2010).

Los alcoholes secundarios se pueden oxidar fácilmente a cetonas con altos rendimientos. Un oxidante muy usado, en este caso, es el ácido crómico generado por adición de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$  o el  $\text{CrO}_3$ , los cuales generan un éster cromato al reaccionar con el alcohol, que luego desaparece. Todas estas oxidaciones suceden por una ruta muy similar a la E2, ver *figura 6*. Los alcoholes terciarios son muy resistentes a la oxidación, ya que no tienen átomos de hidrógeno en el átomo de carbono carbinol (C-OH), por lo que la oxidación debe acontecer mediante la ruptura de enlaces C-C; las cuales necesitan condiciones severas y, además, producen mezclas de productos.



*Figura 6.* Esquema de reacción para la oxidación de un alcohol secundario. Adaptado de Wade, L. Jr. (2011). Química orgánica (Séptima edición, Vol. 1). Pearson Educación.

## 5. Antecedentes

En la literatura existen varios reportes de catálisis oxidativa asistida por Au como material catalítico, en particular Rossi y su equipo de trabajo fueron los primeros en descubrir la eficiencia catalítica del oro en la oxidación de alcoholes en fase líquida. De hecho, encontraron la forma de realizar una síntesis selectiva para derivados carbonílicos, al realizar la oxidación en fase gaseosa y a ácidos carboxílicos o ésteres en fase líquida bajo condiciones suaves y en presencia de una base (Prati & Rossi, 1997) (Prati & Rossi, 1998). Mientras tanto, Corma estudió los efectos sinérgicos entre las AuNPs y un soporte de CeO<sub>2</sub> (Abad, Concepción, Corma, & García, 2005) y Hutching se enfocó en la síntesis y análisis de catalizadores bimetálicos de Au-Pd recalcando su efecto sinérgico en comparación a los monometálicos (Enache et al., 2006) (Mikami et al., 2013)

Skrzynska, Dumeignil y colaboradores, plantearon un posible esquema de reacción para la oxidación en fase líquida del glicerol usando una solución de AuNPs cuasi-homogénea. La mayor conversión obtenida fue del 100% a 100 °C por 3 h de reacción, usando como oxidante O<sub>2</sub> a una presión de 6 bar; obteniendo como principales productos ácido glicérico, ácido fórmico, ácido tartárico y ácido oxálico con selectividades de 28, 36, 25, 9 y 2%, respectivamente (Skrzyńska et al., 2012).

A la fecha, el rol del ligando utilizado para estabilizar nanometales en el crecimiento de la partícula y la aglomeración durante las pruebas catalíticas no ha sido completamente investigado, aunque se cree que el ligando desempeña un papel negativo disminuyendo de forma notable la actividad catalítica de las nanopartícula, en algunos casos, esta interacción modifica la estructura coloidal del metal de forma útil para su comportamiento catalítico (Borodko, Humphrey, Tilley, Frei, & Somorjai, 2007) (Chen, Wu, Hua, Chang, & Huang, 2013).

Scott y colaboradores han estudiado la oxidación de alcoholes  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados en agua y un líquido iónico (cloruro de tetraalquilfosfonio) catalizada por NPs de Pd y Au monometálicas y bimetalicas. Las NPs de Au-Pd bimetalicos en agua demostraron oxidar la mayoría de los alcoholes insaturados; sin embargo, el crecimiento del tamaño de partícula debido a la maduración de Ostwald era conflictivo. En cambio, las PdNPs mostraron actividad catalítica significativa cuando se utiliza cloruro de tetraalquilfosfonio como disolvente, probablemente debido a la fácil oxidación de Pd en el ambiente enriquecidos con cloruro, mientras que el oro estaba inactivo (El Kolli et al., 2013).

Prati y colaboradores sintetizaron nanopartículas de Au estabilizadas en microgel usando polímeros reticulados solubles hechos a medida como exotemplates y estabilizadores. El sistema estabilizado resultante podría ser cómodamente aislado por precipitación, manteniendo el estado sólido y re-dispersado en disolventes polares orgánicos y agua. Este sistema exhibe importante actividad en la oxidación de alcohol bencílico y polioles en condiciones suaves (Biffis, Cunial, Spontoni, & Prati, 2007).

Choudhary y Dumbre prepararon un catalizador de AuNPs/MgO mediante precipitación-deposición y lo ensayaron en la oxidación de alcoholes primarios a aldehídos, y éstos a sus respectivos ácidos carboxílicos, con O<sub>2</sub> (en condiciones normales de P y T) y en ausencia de disolvente. Obteniendo alta actividad y selectividad, y una excelente capacidad de reutilización (Choudhary & Dumbre, 2010).

Un año más tarde, Costa y colaboradores mostraron que AuNPs soportadas MgO como catalizadores heterogéneos para oxidación de una amplia gama de alcoholes en fase líquida usando O<sub>2</sub> con tolueno o metanol como disolvente (Costa et al., 2012).

Kumar y colaboradores prepararon y evaluaron la actividad catalítica de nanohíbridos Au/NTC en la oxidación aerobia de alcoholes bajo condiciones suaves, usando como modelo la oxidación del alcohol bencílico (Kumar et al., 2013).

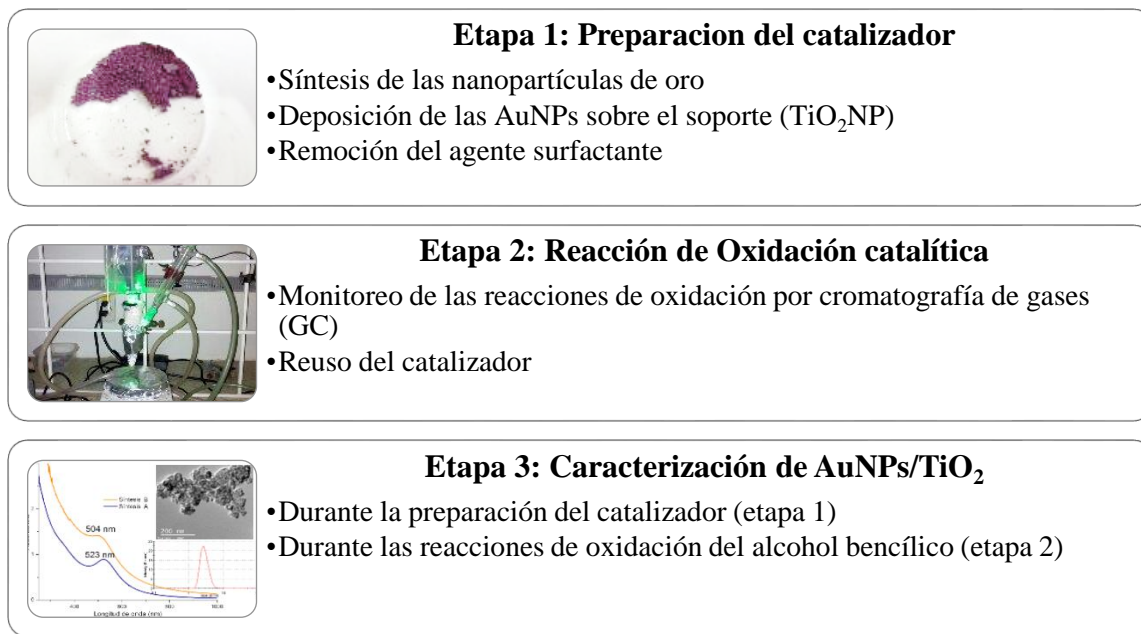
Recientemente, Shaabani y colaboradores presentaron un catalizador heterogéneo bifuncional, eficiente y reciclable con AuNPs soportados sobre grafeno injertado con líquido iónico supramolecular, para oxidar aeróbicamente alcoholes primarios y secundarios usando agua como disolvente a temperatura ambiente. Este novedoso método permitió estabilizar y encapsular las nanopartículas controlando su tamaño y distribución uniforme sobre el soporte (Mahyari, Shaabani, & Bide, 2013).

Actualmente, en el Centro de Investigación en Catálisis, CICAT (Martínez, 2014) (Celis-Cornejo et al., 2013) se ha iniciado estudios sobre la catálisis con nanomateriales, en especial de nanopartículas. En el 2007 fue presentado el trabajo *“fotorreducción de platino (IV) y oro (III) sobre óxido de titanio (IV) nanoparticulado”*, donde se evaluó la actividad en la oxidación fotocatalítica de contaminantes (Espinosa, J., 2007). Actualmente, en el CICAT se realiza la preparación de nanopartículas de Au y Ag, usando un sistema de micelas inversas para controlar el tamaño nanométrico de los metales (Blach & Martínez O., 2017).

Este trabajo se enfocó en la preparación de AuNPs usando micelas inversas, para controlar el tamaño nanométrico de las partículas (<10 nm) y su deposición en un soporte de TiO<sub>2</sub>, controlando su dispersión y tamaño nanométrico. El material catalítico preparado fue evaluado en la oxidación selectiva del alcohol bencílico, usando O<sub>2</sub> y luz verde.

## 6. Metodología

De acuerdo a los objetivos estipulados en este proyecto, en la *figura 7* se presenta un protocolo de tres etapas, las cuales se siguieron como procedimiento experimental.



*Figura 7.* Etapas experimentales del proyecto de investigación.

### 6.1. Materiales, reactivos y equipos

Los reactivos empleados para el desarrollo del presente proyecto de investigación fueron: Para la síntesis de las MIs y las AuNPs: dioctil sulfosuccinato de sodio, (C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>NaO<sub>7</sub>S, 97%, Aldrich Chemistry), *n*-hexano (95%, AppliChem Panreac), ácido tetracloroáurico trihidratado (HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), hidracina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, 98%, Sigma-Aldrich), *L*-cisteína (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S, 97%, Sigma-Aldrich).

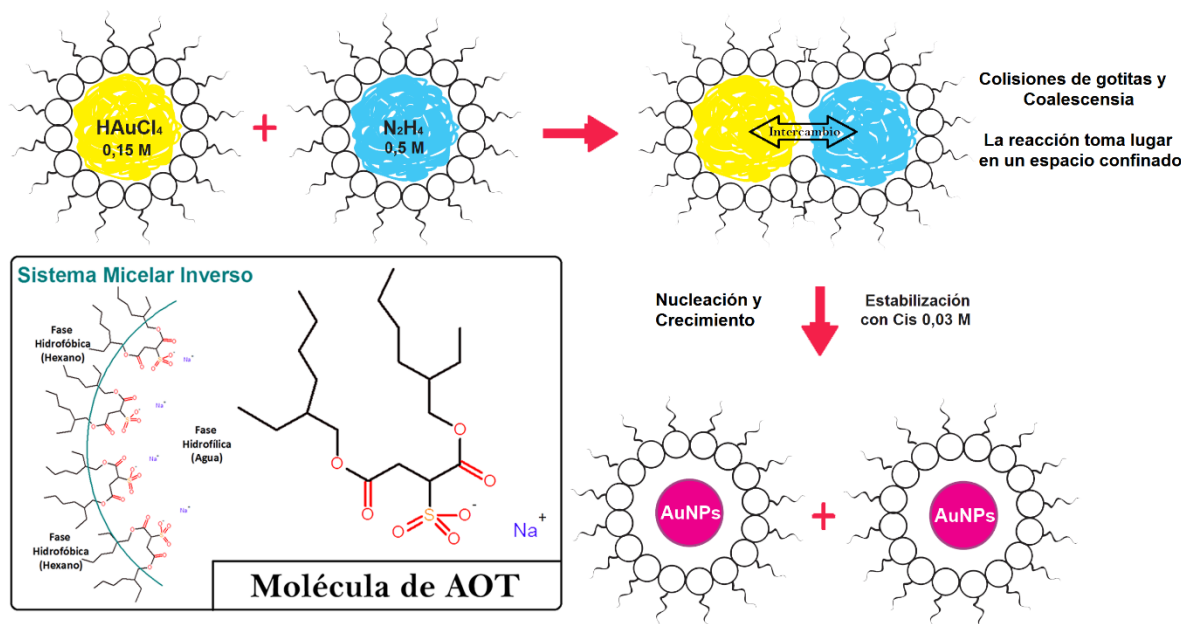
Para la deposición de las AuNPs sobre el soporte: óxido de titanio (TiO<sub>2</sub> nanopolvo con tamaño de partícula < 25 nm, 99.7%), acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 99.5%, AppliChem Panreac).

En cuanto a la reacción de oxidación, se usó: alcohol bencílico (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O, 99%, AppliChem Panreac), tolueno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, 99.5%, Aldrich Chemistry), 1,2,3-trimetilbenceno (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>, Aldrich Chemistry).

Además, los equipos empleados para las diferentes caracterizaciones fueron: Z-sizer Nanoseries ZS90, espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard 8453, espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2600, Infrarrojo Thermo Scientific IS50-FT-IR, microscopio SEM FEI Quanta FEG 650, microscopio TEM FEI Tecnai G2 F20, equipo XPS SPECS, cromatógrafo de gases HEWLETT PACKARD 6890 Series GC Systems con detector FID con una columna capilar polar de fase estacionaria 100% polietilenglicol, marca AGILENT.

## 6.2. Etapa 1: Preparación del catalizador

**6.2.1. Síntesis de nanopartículas de oro.** La síntesis de las nanopartículas de oro se realizó empleando nanoreactores (micelas inversas) W/O, donde la fase lipofílica fue *n*-hexano. De acuerdo a los registros encontrados en la literatura (Zielińska-Jurek, A. & Grabowska, E., 2012), este método consiste en la mezcla de un sistema micelar inverso que contiene el precursor del metal (HAuCl<sub>4</sub>) con otro que contiene el agente reductor (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (J. A. Gutiérrez, Alejandra Luna, Mariano Correa, Silber, & Dario Falcone, 2015). Tal como se indica en la *figura 8*.



*Figura 8.* Representación del proceso de síntesis de las AuNPs empleando micelas inversas y como surfactante AOT. Adaptado de Zielińska-Jurek, A., R., J., & Grabowska, E., Z., A. (2012). Nanoparticles preparation using microemulsion systems. In *Microemulsions-An Introduction to Properties and Applications* (Dr. Reza Najjar (Ed.)). Poland: InTech. John, J., Gravel, E., Hagège, A., Li, H., Gacoin, T., & Doris, E. (2011). Catalytic oxidation of silanes by carbon nanotube–gold nano hybrids. *Angewandte Chemie*, 123(33), 7675–7678. Boutonnet, M., & Sanchez-Dominguez, M. (2017). Microemulsion droplets to catalytically active nanoparticles. How the application of colloidal tools in catalysis aims to well designed and efficient catalysts. *Catalysis Today*, 285, 89-103.

Para la síntesis de las nanopartículas de oro se prepararon soluciones stock de  $1,5 \times 10^{-1}$  M HAuCl<sub>4</sub>; 0,50 M hidracina;  $3,0 \times 10^{-2}$  M de cisteína. Posteriormente, en un recipiente se preparó el sistema micelar de H<sub>2</sub>O/AOT/*n*-hexano (nanoreactor). A continuación, se tomó una alícuota de 4 mL de la solución micelar AOT/*n*-hexano [0,1 M], a la cual se añadieron 2,7 μmoles de HAuCl<sub>4</sub> y 9,0 μmoles de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, permitiendo de esta forma la reducción de los iones Au<sup>3+</sup> a átomos de oro neutros. Para prevenir que las partículas se agreguen, se adicionó al sistema 0,60 μmoles de cisteína, como agente estabilizante. Luego, se homogenizó la mezcla en un sonicador durante unos segundos para formar una sola fase. El procedimiento se indica en la *figura 9*.

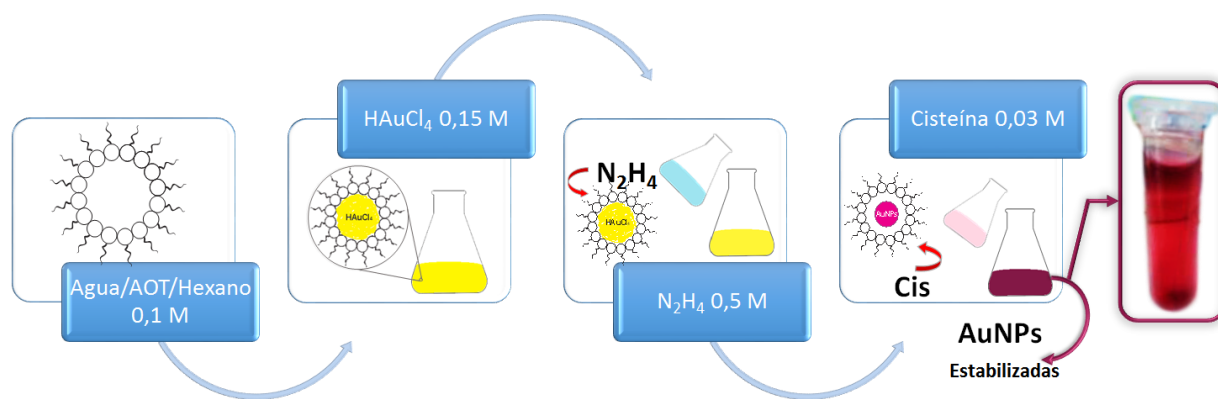


Figura 9. Procedimiento seguido en la primera etapa, síntesis de AuNPs.

**6.2.2. Impregnación de las AuNPs en el soporte de TiO<sub>2</sub>NP.** Para soportar las nanopartículas en el TiO<sub>2</sub> NP, se adicionó un gramo de TiO<sub>2</sub> a la solución de  $6,7 \times 10^{-4}$  M de AuNPs preparadas previamente, de tal forma que se depositó 1,0% en peso de las nanopartículas sobre soporte. La mezcla se agitó vigorosamente (700 rpm) a 50 °C. Luego, se llevó la mezcla hasta sequedad. Durante este proceso se lavaron las paredes del recipiente con acetona para evitar la evaporación precoz del hexano y garantizar una impregnación adecuada de las nanopartículas, el procedimiento se resume en la figura 10.

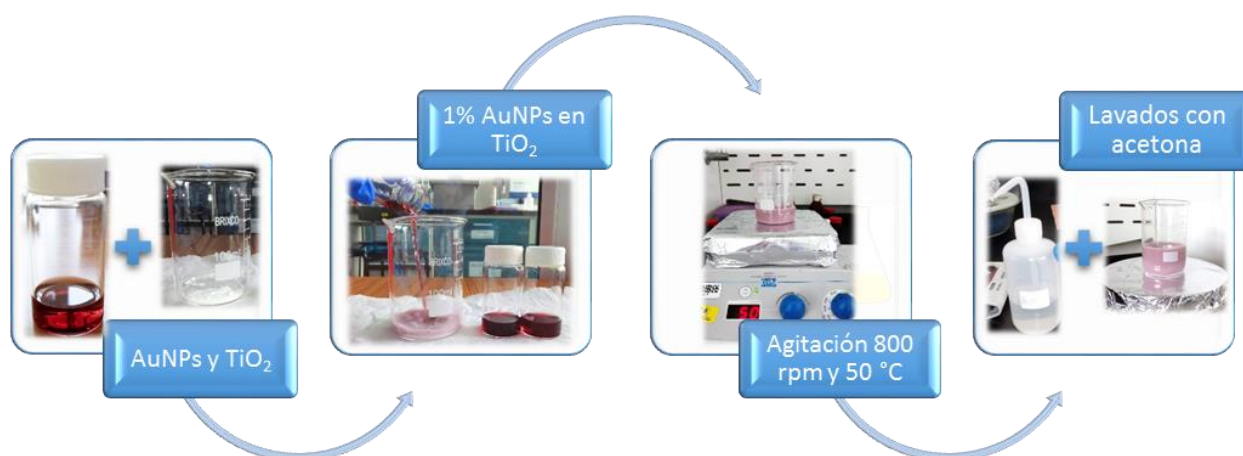
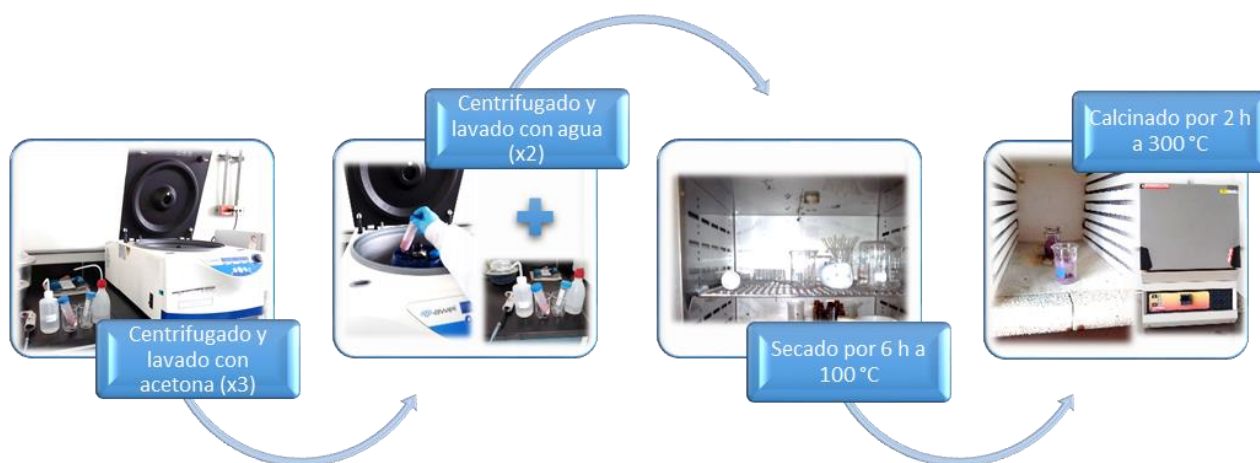


Figura 10. Procedimiento realizado para la impregnación de las AuNPs en el soporte de TiO<sub>2</sub>NP.

**6.2.3. Remoción del agente surfactante.** Para remover el surfactante del medio de reacción, se centrifugó la mezcla obtenida de la solución de AuNPs y el TiO<sub>2</sub>-NP a 8000 rpm durante seis minutos, y se lavó nuevamente con acetona.

Posteriormente, se lavó con agua tipo I para remover todo el material inorgánico diferente a las nanopartículas y el soporte y para eliminar los remanes de los disolventes y los excipientes usados durante la preparación del catalizador. Finalmente el sólido resultante fue llevado a sequedad durante seis horas a 100 °C, y se calcinó a 300 °C durante dos horas, ver *figura 11*.



*Figura 11.* Procedimiento para la remoción del agente surfactante.

## 6.3. Etapa 2: Reacciones de oxidación

**6.3.1. Monitoreo de las reacciones de oxidación por cromatografía de gases (GC).** Se usó alcohol bencílico como alcohol modelo para estudiar su oxidación catalítica con AuNPs/TiO<sub>2</sub>NP en presencia de O<sub>2</sub> y luz, de acuerdo con el protocolo mostrado en la *figura 12*.



Figura 12. Protocolo para el monitoreo de las reacciones de oxidación.

Previamente, se llevaron a cabo los blancos de reacción y algunos ensayos preliminares de la reacción para observar si había conversión por efecto de la luz en ausencia del catalizador, además de evaluar los efectos de cada variable en la reacción y determinar las mejores condiciones experimentales. Por tal razón, se diseñaron los ensayos mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Ensayos preliminares de la reacción de oxidación.

Tolueno (ste)	O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> NP	Alcohol Bencílico	Luz laser (532 nm-100 mW)	AuNPs/TiO <sub>2</sub> NP
X	X				
X	X		X		
X	X			X	
X	X	X	X		
X	X	X	X	X	
X	X		X	X	
X			X		
X			X	X	
X			X	X	X
X	X			X	X

Posteriormente, se dispuso el montaje mostrado en el segundo recuadro de la figura 12. En el microreactor de cuarzo se adicionó una solución de 10 mL de alcohol disuelto en tolueno y se añadió una cantidad del catalizador para estudiar el efecto de la cantidad de catalizador (AuNPs/TiO<sub>2</sub>) en la reacción: 55, 103, 206 y 309 mg, para una concentración dada de

alcohol. Además, también se evaluó la concentración del alcohol: 3,86 mM, 14,5 mM y 29,0 mM para las diferentes masas de catalizador.

Una vez agregada la solución del alcohol y el catalizador, se selló el microreactor con una chaqueta refrigerante para mantener constante la temperatura del sistema (22 °C), y se cubrió por completo el microreactor con papel aluminio para impedir la dispersión de la luz emitida por la lámpara laser (530 nm y 100mW) que se instaló en la parte superior de la chaqueta. Seguidamente, se ajustó un flujo constante de oxígeno de 30 mL/min hacia el reactor y la velocidad de agitación de la muestra a 1000 rpm. Tan pronto como se terminó de acomodar el montaje se inició la reacción.

Para monitorear el proceso de transformación del alcohol bencílico a benzaldehído, durante las dos horas de reacción, se tomaron alícuotas de 100 uL cada 30 minutos, para realizar un seguimiento por cromatografía de gases ajustando un método de análisis.

Además se evaluó la actividad del catalizador calcinado a 300°C por 2 horas y sin calcinar durante todas las reacciones realizadas.

### **6.3.2. Recuperación y reutilización del catalizador.** Con el fin de estudiar la estabilidad

del catalizador, se realizaron cinco reacciones consecutivas de 2 horas cada una, usando la misma masa de catalizador.

Una vez terminado un ciclo de oxidación se dejó decantar el catalizador y se removió la mayor cantidad de líquido presente. Posteriormente, el material recuperado se llevó a una estufa, se secó durante 2 a 3 horas a 100 °C y luego se calcinó durante dos horas a 300 °C para eliminar trazas de alcohol y su respectivo derivado, así como disolvente. En cada ciclo se usó una solución fresca de alcohol. En esta etapa también se estudió la actividad del catalizador calcinado y sin calcinar, ver *figura 13*.

Después de tener nuevamente el catalizador *limpio*, se llevó a cabo otra oxidación bajo las mismas condiciones; finalizada esta reacción, se realizó nuevamente el mismo protocolo de recolección y reutilización del material hasta obtener los cinco ciclos de reutilización.



Figura 13. Metodología para la recuperación y reutilización del catalizador.

#### 6.4. Etapa 3: Caracterización del material catalítico

En la figura 14 se resumen las técnicas de caracterización del AuNPs/TiO<sub>2</sub>NP durante:

- Etapa 1: Síntesis y preparación del catalizador
- Etapa 2: Reacciones de oxidación del alcohol bencílico

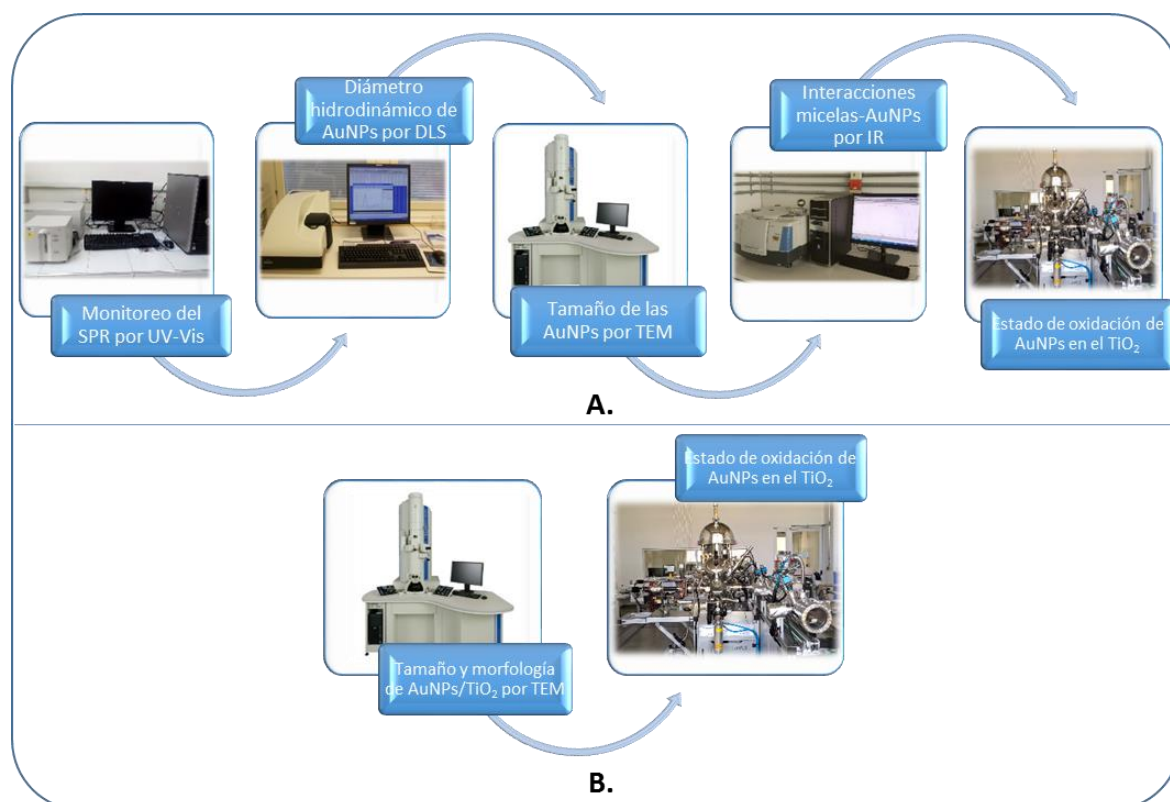


Figura 14. Caracterización en las etapas de síntesis y reacción de oxidación.

#### 6.4.1. Caracterización durante la síntesis y preparación del catalizador.

Durante el proceso de síntesis de las AuNPs, se evaluó por espectroscopía UV-Vis la banda del plasmón característico para AuNPs, mediante el cual es posible calcular la cantidad de partículas presentes en el medio micelar y, además, tener una aproximación del tamaño de la nanopartícula, dato que fue comprobado por la Dispersión Dinámica de Luz (DLS), que permite tener una medida aproximada del radio hidrodinámico de las partículas en solución (micelas y micelas + AuNPs), y por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), la cual permitió evaluar a detalle la morfología y tamaño de la nanopartícula.

Una vez impregnadas las nanopartículas sobre el TiO<sub>2</sub>, se analizó el catalizador por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), para detallar la morfología y tamaño de la nanopartícula. Además, mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se

determinó la presencia de la especie Au y su concentración en peso en la superficie del soporte.

También, se usó Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FITR), para observar los grupos funcionales presentes, y determinar las interacciones presentes entre el sistema micelar y las AuNPs.

#### **6.4.2. Caracterización durante las reacciones de oxidación del alcohol bencílico.** El

monitoreó de la transformación del alcohol bencílico a benzaldehído y su quimioselectividad se realizó empleando cromatografía de gases.

Para controlar los datos registrados durante la reacción de oxidación, se calibró el método usando un estándar interno de trimetilbenceno. Para ello, se adicionaron 87,5  $\mu$ moles del estándar a cada muestra de 10 mL, con esta cantidad se cuantificó el porcentaje de conversión del alcohol bencílico y la aparición de benzaldehído a lo largo de la reacción.

A fin de identificar los tiempos de retención de reactivos y productos y la quimioselectividad de la oxidación se realizó una comparación de las señales obtenidas mediante cromatografía de gases con los patrones de alcohol bencílico y sus respectivos derivados (benzaldehído, bencil benzoato y ácido benzoico).

La identificación y cuantificación del benzaldehído obtenido y el alcohol convertido se determinó mediante los resultados registrados en los cromatogramas del equipo. Las condiciones y parámetros experimentales del método cromatográfico utilizado fueron los siguientes:

- Puerto de Inyección a 210 °C
- Modo de inyección Split 20:1 y flujo de Split 42,6 mL/min
- Columna capilar HP-INNOWAX, Agilent, 30 m x 0,32 mm x 0,5  $\mu$ m.
- Nitrógeno como gas de arrastre

- Programación del horno: 35 °C, 10 °C/min hasta 60 °C, 15 °C/min hasta 180 °C y 15 °C/min hasta 210 °C (1 min).
- Presión del gas de arrastre: 60,5 kPa
- Flujo total: 46,6 mL/min
- Flujo en la columna: 2,1 mL/min
- Temperatura del detector: 210 °C

Estas condiciones de trabajo se eligieron teniendo en cuenta las propiedades físicas de las sustancias en la muestra y los parámetros del equipo, con el objetivo de obtener una separación óptima de cada uno de los compuestos retenidos en la columna (tolueno, trimetilbenceno, alcohol bencílico y benzaldehído).

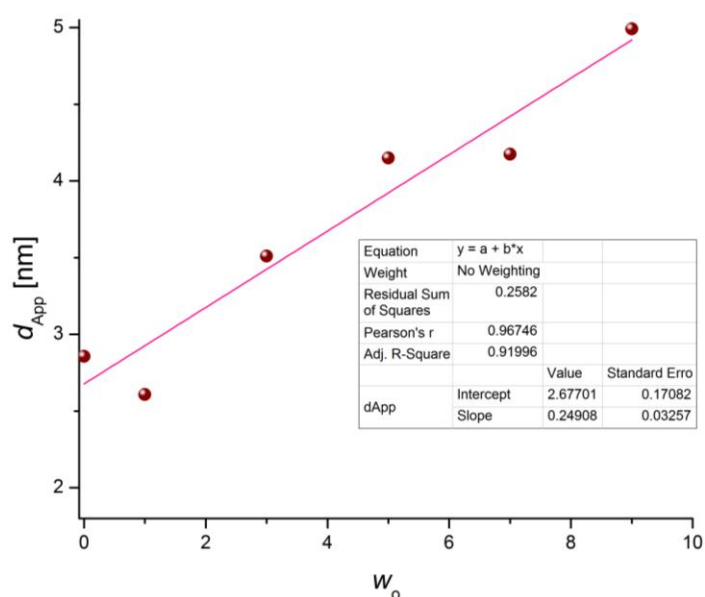
Para cuantificar los resultados se prepararon dos curvas de calibración, usando tolueno como disolvente en ambos casos. La primera curva de calibración fue realizada usando patrones de 0 a 34,4 mM de alcohol bencílico, y la segunda curva con un rango de concentraciones de 0 a 35,4 mM para el benzaldehído.

Después de haber realizado el procedimiento de calibración e iniciado cada una de las reacciones que se evaluaron, se llevó a cabo la caracterización del catalizador obtenido después de los procesos de recuperación y reutilización de las AuNPs/TiO<sub>2</sub>, luego de los cinco ciclos. Las muestras obtenidas luego de los ciclos de reutilización fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), para detallar la morfología y tamaño de la nanopartícula. Así mismo, se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FITR) y por Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X, para comparar los resultados obtenidos con los realizados durante la síntesis del material.

## 7. Resultados y Discusión

### 7.1. Caracterización de las nanopartículas de oro:

Antes de evaluar el tamaño de las AuNPs, se determinó el tamaño del nanoreactor (micelas inversas) o medio de reacción empleado para la síntesis de éstas, Agua/AOT/*n*-hexano. Empleando la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) se obtuvieron los resultados que se muestran en la *figura 15*.



*Figura 15.* Diámetro hidrodinámico aparente para las micelas inversas de 0,1 M Agua/AOT/*n*-Hexano en función de  $w_o$ .

De acuerdo a los registros encontrados en la literatura *por Agazzi* (2011), cuando la fase acuosa se encuentra efectivamente encapsulada en el interior de las micelas inversas, es común obtener una tendencia lineal cuando se relaciona el  $d_{App}$  con  $w_o$ , tal y como se observa en los resultados obtenidos en la *figura 15*, donde se puede ver claramente que a medida que el valor de  $w_o$  aumenta, el tamaño de las micelas también, lo cual es conocido como ley de hinchamiento de las micelas inversas. Por otra parte, la tendencia lineal obtenida es una

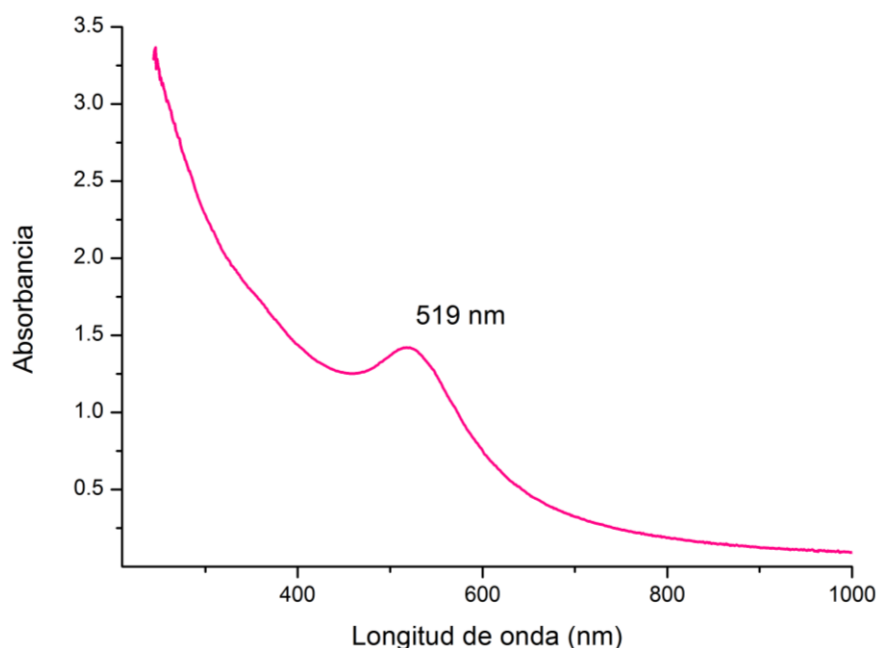
característica importante que ayuda a demostrar que las MI preparadas son esféricas y discretas (Gutiérrez et al., 2014).

**7.1.1. Determinación del tamaño hidrodinámico de las nanopartículas.** La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita anteriormente. Es importante mencionar que, con el fin de detener el crecimiento de las nanopartículas en el interior de la micela, fue necesario la adición de un agente limitante (Lopez-Quintela, 2003), en este caso se usó cisteína 0,03 M, molécula que además de modular el tamaño de las AuNPs, también fue útil para protegerlas y estabilizarlas (Boutonnet & Sanchez-Dominguez, 2017).

Para determinar el tamaño  $d_{App}$  de las AuNPs, la solución de nanopartículas fue analizada por DLS observando un tamaño promedio de  $7,6 \pm 1,8$  nm con un PDI de 0,24. Cabe aclarar que este tamaño corresponde a la nanopartícula estabilizada por la micela inversa. Es importante resaltar que el tamaño del nanoreactor (micela inversa) al  $w_o$  de reacción ( $w_o = 3$ ), es más pequeño ( $3,6 \pm 0,7$  nm) en comparación al tamaño de las AuNPs obtenidas, lo que demuestra que las micelas inversas no son sistemas rígidos o “nanotemplates”, sino que es su composición e interacciones las que dominan el tamaño final de las AuNPs, permitiendo de esta manera regular el tamaño y la forma de las partículas generadas debido al tamaño limitado de la fase acuosa en los sistemas micelares y a la velocidad de intercambio micelar (asociación y disociación) presentes en la cinética de reacción (Wu, Zheng, Ding, & Li, 2002) (Sugimoto & Kimijima, 2003).

**7.1.2. Caracterización por Espectroscopía Ultravioleta-Visible.** Mediante este análisis se determinó la posición característica del plasmón de resonancia superficial, tal como se muestra en la *figura 16*. Las AuNPs sintetizadas presentan una única banda

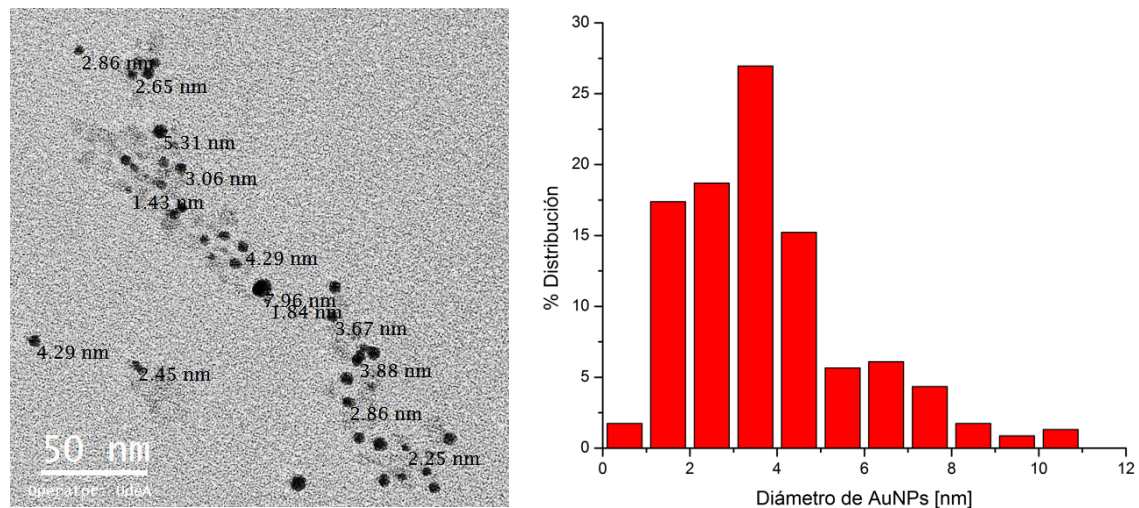
gaussiana en 519 nm, que de acuerdo a Jana, Gearheart, Murphy, & others (2001) estas características se correlacionan con partículas esféricas con un tamaño promedio de 3 a 4 nm.



*Figura 16.* Espectro de absorción (RPS) para AuNPs después de 24 h de síntesis en nanoreactores de Agua/AOT/*n*-hexano.

Así mismo, la señal en 519 nm del espectro UV-Vis en la figura 16, indica una reducción completa de los iones Au<sup>3+</sup> y la formación de pequeñas nanopartículas, lo cual se puede atribuir a las interacciones electrostáticas entre las cabezas polares del surfactante y las AuNPs (Zhao, Li, & Astruc, 2013). Además, el espacio reducido obstaculiza efectivamente el crecimiento de la nanopartícula, impidiendo de esta manera su coalescencia (Calandra, Giordano, Longo, & Liveri, 2006).

**7.1.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).** Para determinar la morfología y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión. En la *figura 17* se muestra la micrografía obtenida para las AuNPs sintetizadas y su distribución de tamaño.



*Figura 17.* Micrografía TEM y distribución de tamaño de las AuNPs en solución.

Tal como se observa en la figura 17, las nanopartículas obtenidas poseen una morfología esférica con un tamaño de partícula alrededor de  $3,5 \pm 0,6$  nm, esto se puede evidenciar con la distribución logarítmica normal mostrada en la investigación realizada por (Claus, Brückner, Mohr, & Hofmeister, 2000). Estos resultados coinciden con los obtenidos por DLS y se correlacionan con el plasmón obtenido. Conforme a los resultados obtenidos por TEM, es válido afirmar que un sistema confinado permite obtener nanopartículas esféricas y pequeñas con una ligera dispersión.

**7.1.4. Caracterización por Espectroscopía Infrarroja.** Con el propósito de comprender las interacciones de estabilización de las AuNPs con las moléculas del surfactante, se llevó a cabo las medidas representadas en la *figura 18*.

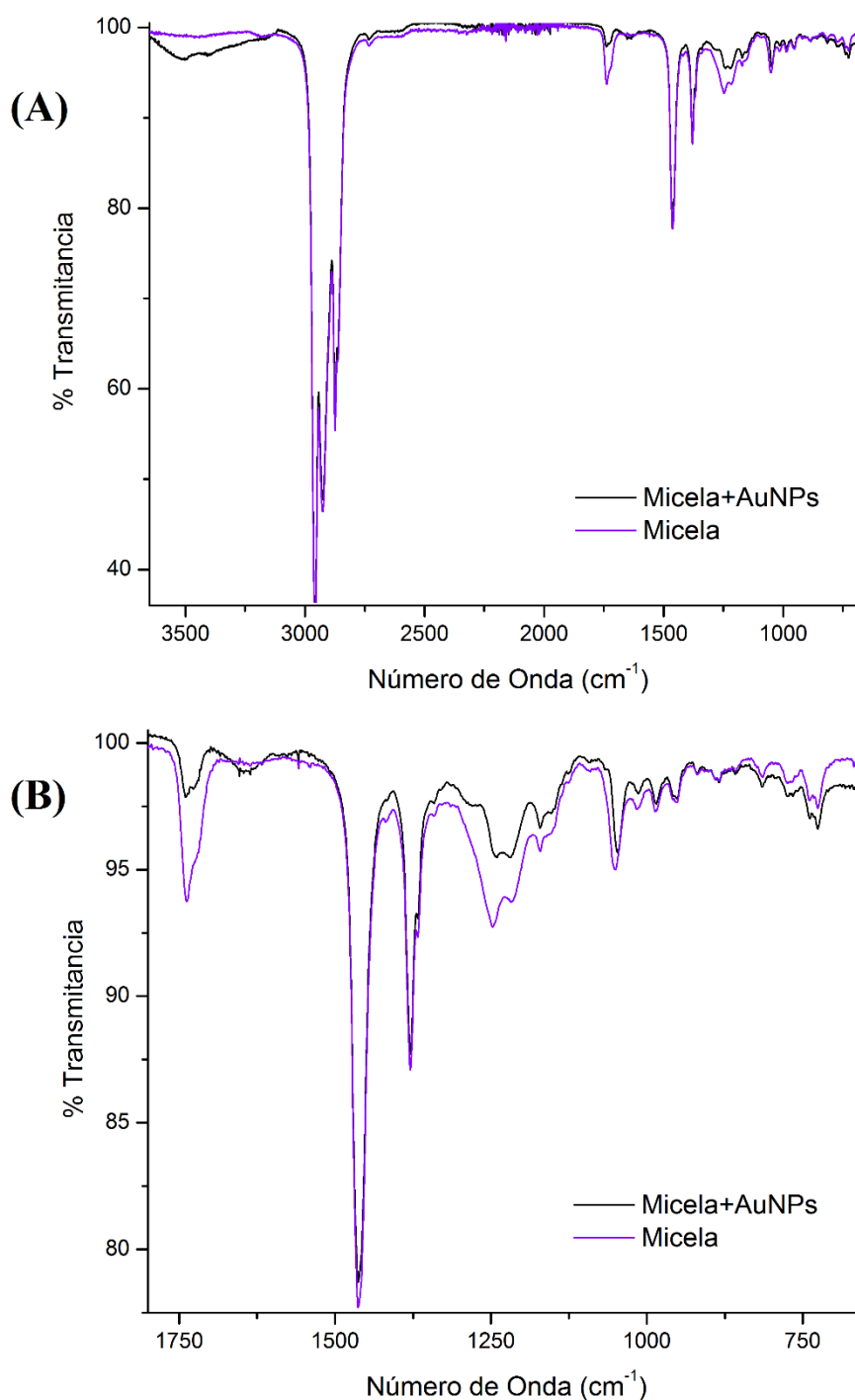


Figura 18. Comparación de los espectros FTIR de MI vacías y MI con AuNPs a) espectro de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> b) espectro de 1800 – 650 cm<sup>-1</sup>.

Las bandas en 1046 y 1235 cm<sup>-1</sup> corresponden a la absorción del grupos sulfonato (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) presentes en el AOT. Sin embargo, en la figura 18b se puede observar un cambio en la señal

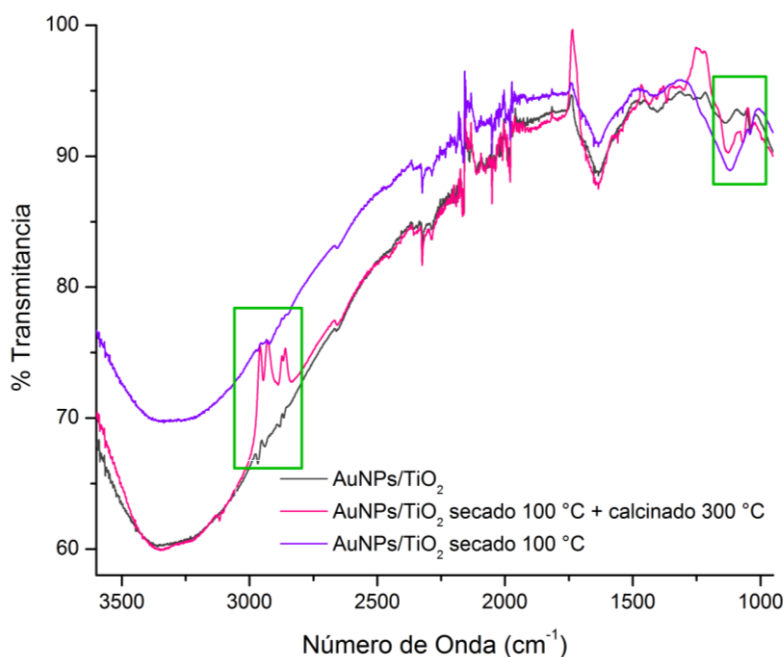
asimétrica de SO<sub>3</sub><sup>-</sup> del sistema MI-AuNPs (Christopher, Yarwood, Belton, & Hills, 1992); teniendo en cuenta que la relación asimétrica depende la distancia del catión sodio de la cabeza del surfactante, ya que al aumentar el espacio entre ellos la asimetría de la banda disminuye, debido a la adsorción de iones sulfonato en la superficie de la AuNPs, ofreciendo estabilidad a la nanopartícula a través de interacciones electrostáticas (Novaki & Seoud, 1998).

Por otra parte en la región entre 2800 y 3050 cm<sup>-1</sup> de la figura 18a muestra la señal característica de estiramiento CH en los surfactantes (en este caso AOT), donde se puede notar un pequeño cambio en la forma de la banda por la presencia de nanopartícula en el interior de las MIs, donde cabe resaltar las señales 2860 cm<sup>-1</sup> y 2930 cm<sup>-1</sup> debidas al estiramiento CH simétrico y antisimétrico del metilo, respectivamente. Además, de acuerdo a algunas investigaciones, se ha logrado demostrar que la banda en 2930 cm<sup>-1</sup> es susceptible a las interacciones intermoleculares entre las cadenas de las otras moléculas de AOT que se encuentran a su alrededor, tomándose esto como una prueba del empaquetamiento micelar inverso formado por los monómeros de AOT. Así mismo, se puede observar un cambio en la simetría en la señal del grupo carbonilo del AOT en 1730 cm<sup>-1</sup> en la *figura 18b*, lo cual se debe al incremento en la separación del catión de sodio de la cabeza polar a las interacciones electrostáticas presentes entre otras moléculas de AOT en la interfase. De forma general, se puede observar un corrimiento de las señales hacia menores números de onda cuando el oro queda encapsulado en las micelas invertidas, lo que sugiere la existencia de interacciones superficiales específicas entre el grupo polar del surfactante y la nanopartícula. (Calandra et al., 2006).

## 7.2. Caracterización del catalizador AuNPs/TiO<sub>2</sub>

### 7.2.1. Caracterización por Espectroscopía Infrarroja del catalizador. En la *figura*

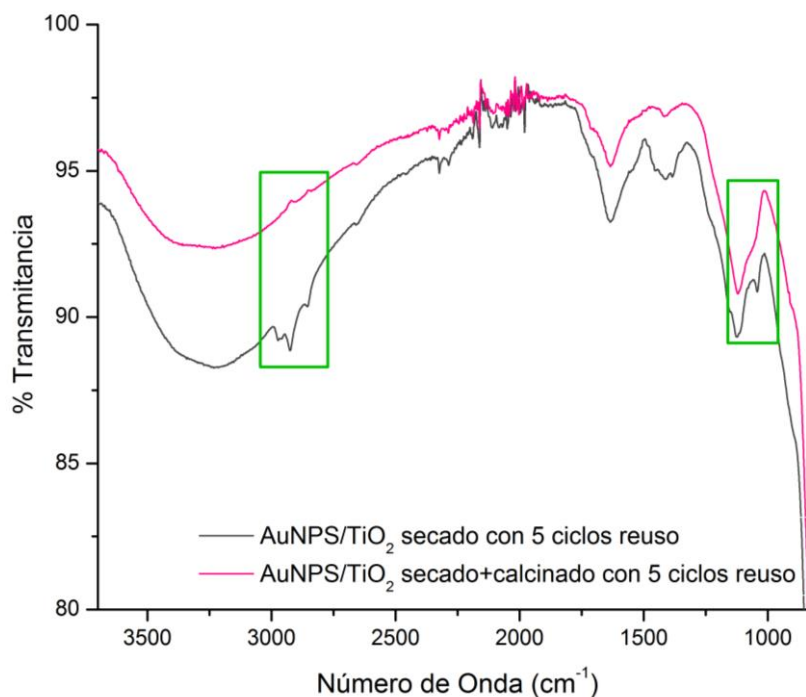
*19a* se muestran los espectros correspondientes al catalizador obtenido después del tratamiento térmico realizado luego de su síntesis.



*Figura 19.* Comparación de los tres catalizadores de AuNPs/TiO<sub>2</sub> en diferentes situaciones.

Mediante un análisis de los espectros mostrados en la *figura 19b* se puede observar que el tratamiento térmico efectivamente sí define la recuperación del material sólido después de utilizar el catalizador en una reacción de oxidación selectiva del alcohol bencílico a benzaldehído. En el espectro IR del material usado en la reacción con un secado posterior, se puede detallar una disminución en la intensidad de las bandas características 3337 cm<sup>-1</sup>, 1638 cm<sup>-1</sup>, 1128 cm<sup>-1</sup> y 719 cm<sup>-1</sup> representativas de los grupos funcionales hidroxilados del soporte y de algunas moléculas de agua adheridas a él, en comparación con el material sintetizado original. Sin embargo, si el catalizador usado en la reacción es sometido a un proceso térmico mayor (secado y calcinado), puede observarse cómo la mayoría de las bandas principales del

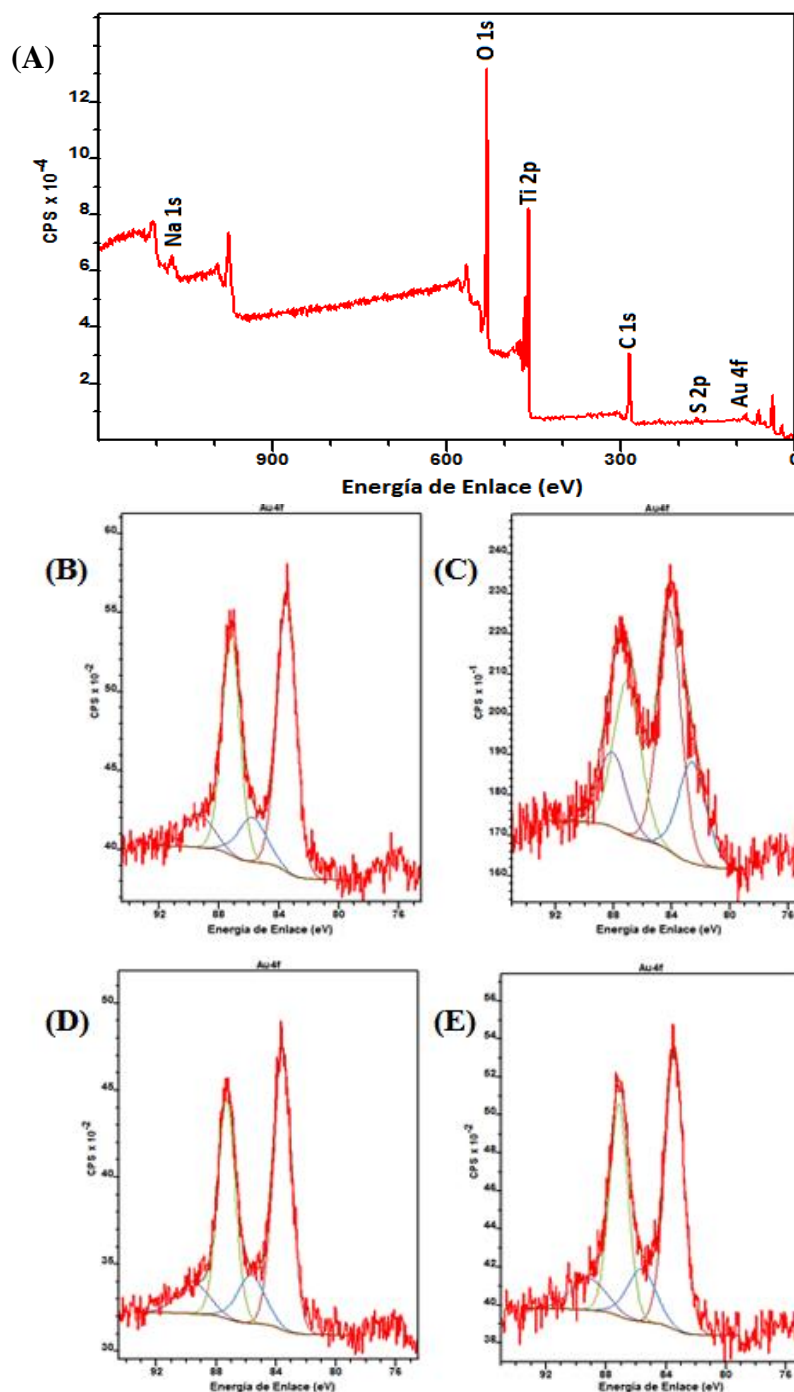
espectro IR coinciden y se solapan en su mayoría con respecto al material de origen (Sikong, Masae, Kooptarnond, Taweepreda, & Saito, 2012).



*Figura 20.* Espectros FTIR del material posterior a los cinco ciclos de reuso con diferentes tratamientos térmicos.

Otra información adicional que se puede extraer de los espectros IR de la *figura 20*, es la presencia de pequeñas señales alrededor de 2930 cm<sup>-1</sup> y 1045 cm<sup>-1</sup>, las cuales son representativas de los grupos metilo de la cola hidrofóbica y del sulfonato presentes en el AOT, respectivamente. Esto señala que a pesar de que los procesos térmicos son bastante eficientes en la recuperación del catalizador, no son lo suficientemente fuertes como para eliminar las impurezas del surfactante en las AuNPs/TiO<sub>2</sub>, incluso después de los procesos térmicos realizados luego de los diferentes ciclos de reuso, tal como se puede observar en la *figura 20b*, en la cual se pueden ver pequeños vestigios del surfactante en las dos señales delimitadas por el recuadro verde (Ramimoghadam, Bagheri, & Abd Hamid, 2014).

**7.2.2. Caracterización por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.** El estado de oxidación del oro en las nanopartículas soportadas (AuNPs/TiO<sub>2</sub> 1,0 % wt en oro) fue determinado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), ver *figura 21*.



*Figura 21.* a) Espectro general XPS del catalizador y espectros de alta resolución para la región del oro para las AuNPs/TiO<sub>2</sub> a) calcinadas a 300 °C, b) luego de un ciclo de reacción,

c) después de 5 ciclos de reuso y secado a 100 °C y d) posterior a 5 ciclos de reacción y calcinado a 300 °C.

En el espectro XPS de la muestra se puede observar que el catalizador analizado presentó dos señales características de la energía de enlace para el oro a 83,2 y 86,8 eV debidas a las transiciones Au4f<sub>7/2</sub> y Au4f<sub>5/2</sub>, respectivamente (Pérez & Picot, 2007). La energía de enlace de 83,2 eV para Au4f<sub>7/2</sub> y la ausencia de una banda cercana a 84.9 eV atribuible a Au<sup>+</sup> señalan de forma inconfundible la presencia de Au (0). Además, de acuerdo a lo esperado según los resultados obtenidos por espectroscopía IR, se determinaron señales débiles de azufre debido al surfactante aún presente en la muestra (Brust, Walker, Bethell, Schiffrin, & Whyman, 1994).

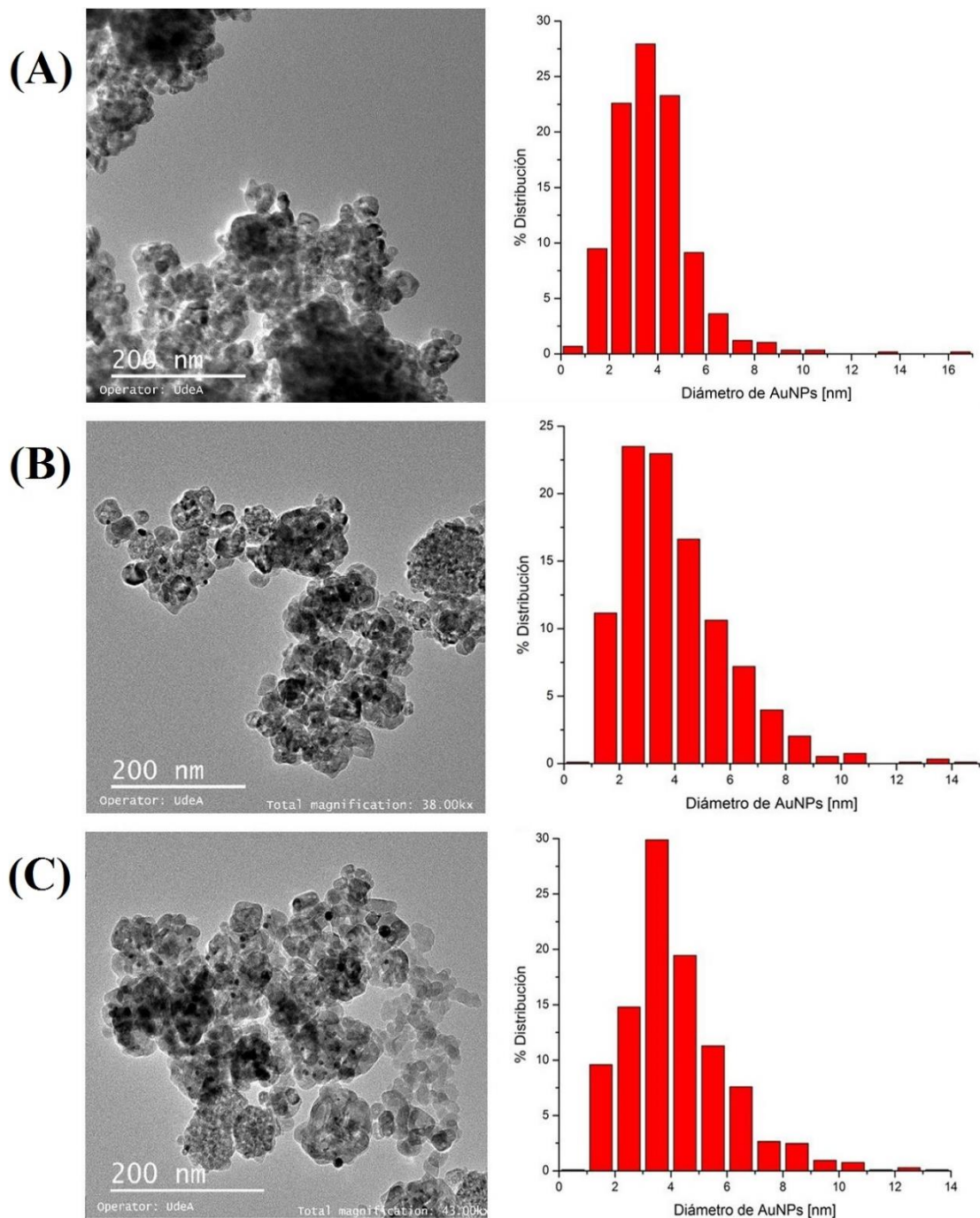
Un análisis más profundo de la zona de análisis XPS permitió inferir un enriquecimiento relativo de la concentración de oro en la superficie del TiO<sub>2</sub> (Campo, 2015), permitiendo observar una ganancia local en oro en la región analizada por la técnica para las diferentes muestras de catalizadores, como se observa en los resultados registrados en la tabla 4 (Casaletto, Longo, Martorana, Prestianni, & Venezia, 2006, p. 0).

Tabla 4. *Concentración superficial relativa de oro para las diferentes muestras de catalizadores analizadas.*

<b>Catalizador</b>	<b>% wt</b>
AuNPs/TiO <sub>2</sub> Calcinado	2,48
AuNPs/TiO <sub>2</sub> Recuperado de un ciclo de reacción	2,37
AuNPs/TiO <sub>2</sub> Secado después de 5 ciclos de reuso	2,21
AuNPs/TiO <sub>2</sub> Secado y calcinado después de 5 ciclos de reuso	2,12

No obstante es importante observar en la tabla 4 cómo la concentración de oro relativa en la superficie del catalizador disminuye a medida que pasa por cada uno de los diferentes ciclos de reutilización, lo cual puede ser debido a una lixiviación del oro en el soporte generando cambios en la actividad catalítica del catalizador.

**7.2.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión.** Con el fin de observar y comparar los cambios generados en la morfología y distribución de tamaños de las nanopartículas de oro en el catalizador AuNPs/TiO<sub>2</sub> durante su síntesis (lavados y tratamientos térmicos), su aplicación en la reacción de oxidación y su posterior reutilización, se analizaron por TEM las muestras presentadas en la *figura 22*.



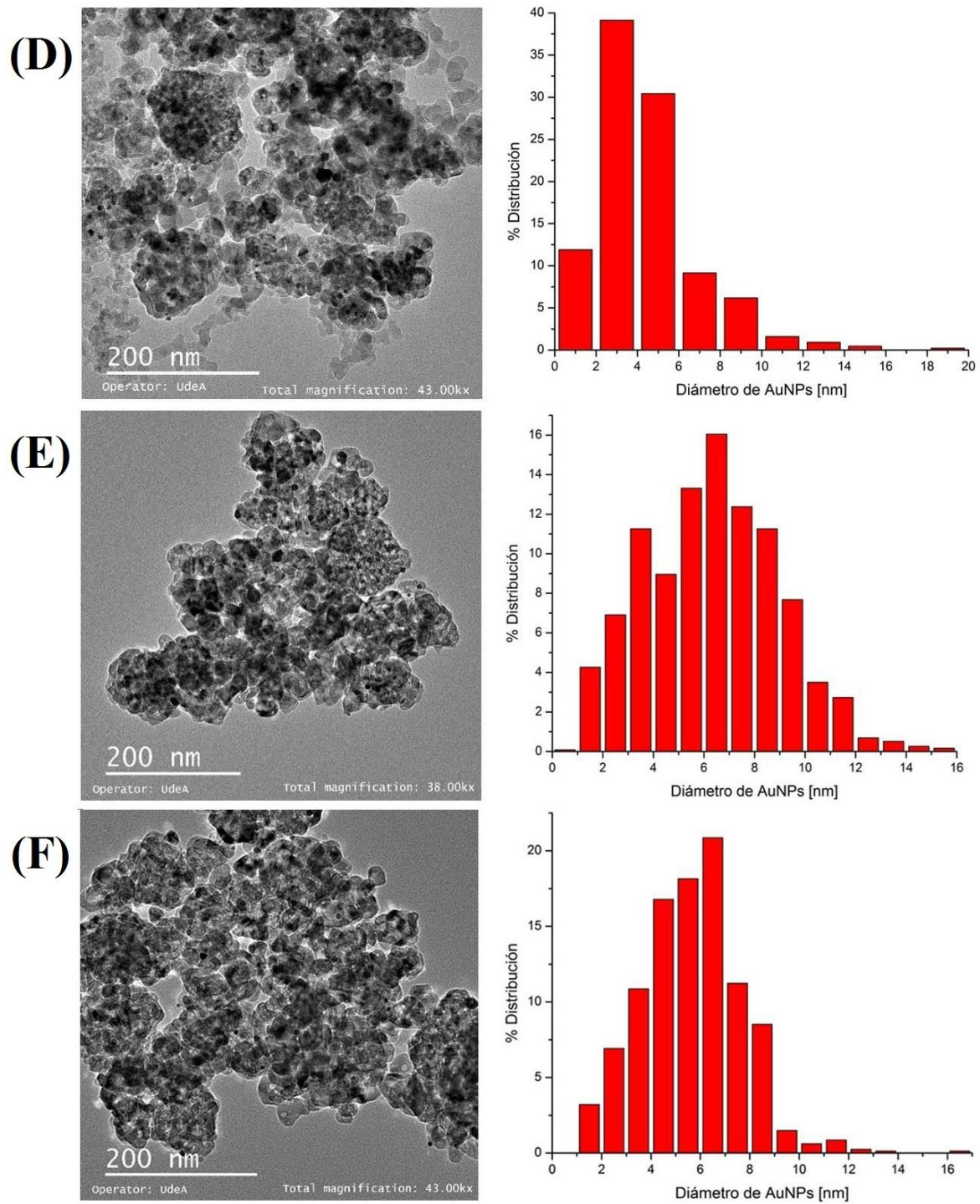


Figura 22. Micrografías TEM y distribución del tamaño de las AuNPs/TiO<sub>2</sub> en las muestras a) secadas a 100 °C después de síntesis, b) secadas a 100 °C y calcinadas a 300 °C después de síntesis, c) secado a 100 °C después de una reacción, d) secadas a 100 °C y calcinadas a 300

°C después de una reacción, e) secado a 100 °C después de los 5 ciclos de reuso y f) secado a 100 °C y calcinadas a 300 °C después de los 5 ciclos de reuso.

A partir de estas figuras se puede observar que se ha producido partículas de tamaño nanométrico con un tamaño promedio que va de 3,7 a 6,7 nm con distribuciones de tamaño en general monodispersas (ver tabla 5), dependiendo de los tratamientos realizados en cada material (Claus et al., 2000). La figura 22 muestra los histogramas de los tamaños promedio de las nanopartículas de oro soportadas en TiO<sub>2</sub> nanopolvo con una proporción del 1% sobre la superficie del soporte con un diámetro que va variando de acuerdo a las situaciones a la cual se ve expuesto el catalizador.

Tabla 5. *Distribución de tamaño promedio para las diferentes etapas de síntesis y reacción y cantidad de átomos por cada nanopartícula de oro.*

<b>Muestra</b>	<b>Diámetro [nm]</b>
AuNPs en suspensión coloidal	3,5 ± 0,6
AuNPs/TiO <sub>2</sub> secado a 100 °C	3,7 ± 0,4
AuNPs/TiO <sub>2</sub> calcinado a 300 °C	3,7 ± 0,5
AuNPs/TiO <sub>2</sub> secado a 100 °C después de un ciclo	4,0 ± 0,3
AuNPs/TiO <sub>2</sub> secado a 100 °C + calcinado a 300 °C después de un ciclo de reacción	4,1 ± 0,6
AuNPs/TiO <sub>2</sub> secado a 100 °C después de cinco ciclos de reacción	6,7 ± 0,5
AuNPs/TiO <sub>2</sub> secado a 100 °C + calcinado a 300 °C después de cinco ciclos de reacción	5,8 ± 0,4

Tal como se esperaba, el catalizador sintetizado a partir de la preparación de nanopartículas de oro en nanoreactores con su posterior deposición en un soporte como el TiO<sub>2</sub> permite obtener partículas con un tamaño pequeño y controlado. Además de mantener su morfología intacta sin mayor alteración en el tamaño de las AuNPs.

Conforme al procedimiento descrito, se llevó a cabo una parte del catalizador sintetizado a calcinación una vez fuese terminado el secado. Posteriormente, fue analizado por TEM

obteniendo la micrografía de la *figura 22b* y su distribución de tamaño. Gracias a esta imagen TEM, es posible ver que después de soportar las nanopartículas de oro sobre el TiO<sub>2</sub> y aplicar un tratamiento de secado y calcinación al material, las AuNPs no se funden a 300 °C y continúan conservando su forma. Además de mantener un tamaño promedio de  $3,7 \pm 0,5$  nm que no incrementa demasiado respecto a la distribución del catalizador sintetizado que solo fue secado a 100 °C (ver tabla 5). Sin embargo, es posible observar que la dispersión de las partículas ha sufrido un ligero cambio debido a los procesos de limpieza del catalizador implicados en la síntesis (Villa et al., 2010).

En cuanto los catalizadores que fueron analizados por TEM luego de realizar la prueba de oxidación en un ciclo o cinco de reuso y con procesos de limpieza de secado y calcinado se observó que el catalizador usado en una sola reacción y posteriormente sometido a un secado de 100 °C (ver *figura 22c* y *figura 22d*) que a pesar de que aumenta la monodispersión con respecto al material de la *figura 22b*, las AuNPs soportadas aumentan de un tamaño promedio de 3,7 nm a 4.0 y 4.1 nm respectivamente, según la tabla 5. Por consiguiente, hasta este punto se puede deducir que el catalizador en general es sensible a los procesos térmicos repetitivos, ya que es posible observar un crecimiento de las nanopartículas más pequeñas generando un aumento en la población de partículas con un diámetro de 3 a 5 nm.

Por otra parte se puede ver como las AuNPs soportadas en nanopolvo de óxido de titanio conservan su forma esférica y continúan dispersas en el soporte sin alterar demasiado el tamaño promedio de las nanopartículas durante los primeros ensayos de reacción y procesos térmicos realizados.

En la micrografía y el histograma correspondiente al catalizador de AuNPs/TiO<sub>2</sub> secado a 100 °C después de cinco ciclos de reacción es evidente como la distribución y el tamaño de las nanopartículas sobre soporte aumenta significativamente en relación al material inicial, lo cual podría ser una evidencia de la dispersión de las nanopartículas sobre el soporte. La

imagen TEM mostrada en la *figura 22e*, indica la formación de agregados de oro en el soporte, presentes en las regiones de mayor nitidez de la imagen. De acuerdo a estos resultados se puede afirmar que la repetición de procesos de limpieza aplicados al material afectan las propiedades texturales del soporte, lo cual se manifiesta en los espectros infrarrojos del material después de los ciclos de reutilización, mostrados en la *figura 19* y el análisis TGA del soporte en el apéndice A. Un caso similar ocurre con catalizador de la 22f, donde se puede observar un aumento en el radio de la nanopartícula, sin embargo, es evidente que el crecimiento en esta muestra es menor que al anterior, lo cual puede ser debido a la remoción más eficiente de las moléculas provenientes de la reacción de oxidación que pueden alterar el tamaño de las nanopartículas en el soporte.

De acuerdo a estos resultados se puede afirmar que las AuNPs presentan un crecimiento, que su vez puede afectar significativamente la selectividad y el porcentaje de conversión del alcohol bencílico, que ya que si aumenta el tamaño del diámetro habrá un mayor número de átomos de Au en la nanopartícula, disminuyendo de esta manera la relación área superficial/volumen, lo cual se ve reflejado directamente en la disminución de la actividad catalítica en la reacción de oxidación (H. Wang, Shi, Haruta, & Huang, 2017).

### **7.3. Oxidación catalítica de alcohol bencílico con oxígeno molecular usando como catalizador AuNPs/TiO<sub>2</sub>**

**7.3.1. Preparación de curvas de calibración para la conversión de alcohol bencílico a benzaldehído.** En las tablas 6 y 7 se encuentran los tiempos de retención y áreas para los patrones de las curvas de calibración del alcohol bencílico (ver tabla 6) y benzaldehído (ver tabla 7) con sus respectivas concentraciones. Así mismo, en cada una de las tablas se presenta el tiempo de retención y las áreas de 1,2,3-trimetilbenceno,

usado como estándar interno para cuantificar la relación de área soluto/estándar. Mediante la relación de áreas obtenidas se determinó la ecuación lineal correspondiente.

Tabla 6. *Curva de Calibración para el alcohol bencílico.*

[Soluta] [M]	Tiempo de retención soluto [min]	Área de soluto	Tiempo de retención de estándar [min]	Área de estándar	Relación áreas Soluta/estándar
0	0	0	6.410	0	0
5.735E-03	12.49	582.3	6.410	1281	0.4545
1.147E-02	12.49	1208	6.409	1130	1.070
1.720E-02	12.49	1793	6.409	1120	1.601
2.294E-02	12.49	1992	6.407	1125	1.771
2.867E-02	12.49	2994	6.414	1097	2.728

La primera ecuación resultante es

$$y = 90.279x - 0.0237$$

$$R^2 = 0.9764$$

donde  $y$  es la relación entre áreas del alcohol bencílico y el 1,2,3-trimetilbenceno y  $x$  es la concentración en molaridad de alcohol bencílico presente en la muestra.

Para la curva de calibración del benzaldehído se tuvieron en cuenta los siguientes valores de la tabla 6.

Tabla 7. *Curva de calibración para el benzaldehído*

[Soluta] [M]	Tiempo de retención soluto [min]	Área de soluto	Tiempo de retención de estándar [min]	Área de estándar	Relación áreas Soluta/estándar
0	0	0	6.410	1089	0
5.903E-03	9.43	549.8	6.413	997.2	0.5514
1.181E-02	9.44	1169	6.415	1240	0.9430
1.771E-02	9.44	1720	6.413	1157	1.487
2.361E-02	9.45	2321	6.415	1193	1.946
2.951E-02	9.45	2903	6.416	1398	2.077
3.542E-02	9.46	3774	6.414	1285	2.938

La ecuación resultante es

$$y = 80.719x - 0.0247$$

$$R^2 = 0.9973$$

donde  $y$  es la relación entre áreas del benzaldehído y 1,2,3-trimetilbenceno y  $x$  es la concentración en molaridad de alcohol bencílico presente en la muestra.

**7.3.2. Ensayos de oxidación de alcohol bencílico.** Las variables estudiadas durante la oxidación catalítica de alcohol bencílico incluyeron los efectos de la variación de la cantidad de AuNPs/TiO<sub>2</sub> y la concentración de alcohol bencílico entre otros. Una vez definidas las mejores variables se realizó con estas los ciclos de reutilización del material. Estos resultados experimentales son presentados a continuación.

**7.3.2.1 Ensayos preliminares.** De acuerdo a la metodología usada para las reacciones de oxidación, se inició con la búsqueda de los parámetros adecuados para llevar a cabo una prueba final que reuniera las mejores condiciones experimentales, por esta razón fue necesario llevar a cabo algunas reacciones preliminares, donde algunas de ellas cumplían una función de blanco. Obteniendo que para la gran mayoría de las reacciones no se registraba oxidación de las sustancias presentes (tolueno y alcohol bencílico, según fuera el caso), salvo en la reacción llevada a cabo con los siguientes parámetros generales: tolueno, oxígeno, TiO<sub>2</sub>, alcohol bencílico y luz. En esta reacción se observó una conversión de 0,15% del alcohol hacia el producto de interés, lo cual refleja que el conjunto soporte + oxígeno + luz puede aportar a la actividad catalítica del AuNPs/TiO<sub>2</sub> sintetizado (Zhang et al., 2013).

### 7.3.2.2 Efecto de la variación de la cantidad de AuNPs/TiO<sub>2</sub> utilizado.

En la figura 23 se puede observar el cambio del porcentaje de conversión del alcohol en función de la cantidad de AuNPs/TiO<sub>2</sub>, donde al aumentar la masa de catalizador la conversión incrementaba significativamente hasta alcanzar el equilibrio.

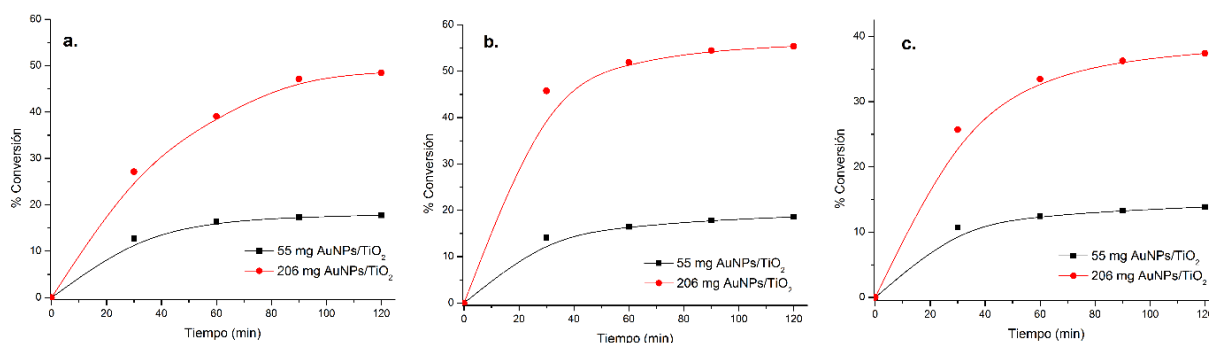


Figura 23. Evaluación de la masa de catalizador usado a tres diferentes concentraciones de alcohol bencílico: a) 3.86 mM, b) 14.5 mM y c) 29.0 mM.

Además se realizaron dos ensayos de oxidación adicionales usando 14,5 mM de alcohol bencílico pero a diferentes masas del catalizador usado en la figura 23. Para la primera reacción se usaron 103 mg y para la siguiente se triplicó a 309 mg de AuNPs/TiO<sub>2</sub> y a partir de estos resultados y de los obtenidos bajo las otras concentraciones de alcohol y masa del catalizador se construyeron las gráficas presentadas en la figura 24.

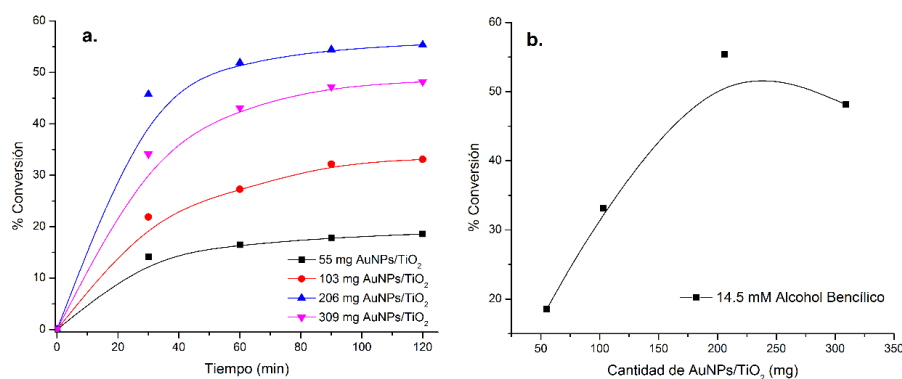
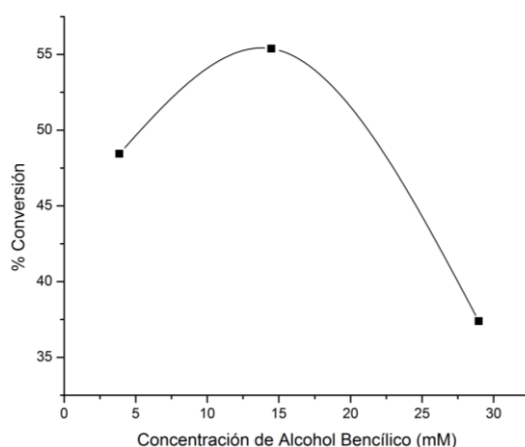


Figura 24. Evaluación de la masa de catalizador usado a 14,5 mM alcohol bencílico a) con relación al tiempo y b) respecto a la masa.

De acuerdo a la *figura 24* se puede observar que la masa apropiada de AuNPs/TiO<sub>2</sub> en las condiciones de oxidación empleadas corresponde a 206 mg, debido que al aumentar la masa se presenta un efecto sombra (Young, Lim, Chiang, Scott, & Amal, 2008) por lo que no es posible aprovechar toda la radiación incidente limitando la generación de pares electrón/hueco lo cual reduce el rendimiento del fotocatalizador usado (Saupe et al., 2005).

**7.3.2.3 Efecto del cambio de concentración de alcohol bencílico.** Se evaluó el efecto de la concentración de alcohol bencílico manteniendo constante la masa de catalizador (206 mg), la temperatura de la reacción (21 °C) y la velocidad de agitación de la solución (1000 rpm). Los resultados se presentan en la *figura 25*.



*Figura 25.* Variación del porcentaje de conversión a diferentes concentraciones de alcohol medidos usando 206 mg de catalizador.

Tal como se muestra en la *figura 25*, al aumentar la concentración de alcohol bencílico de 3,86 a 14,5 mM el porcentaje de conversión aumenta de forma casi lineal de 48,4% a 55,4%, sin embargo, al seguir aumentando la concentración del alcohol a 29,0 mM, el porcentaje disminuye rápidamente hasta 37,4 %. Este comportamiento puede estar asociado a que la

cantidad de sitios activos superficiales están saturados por la adsorción del alcohol, indicándonos que la reacción ocurre en la superficie del catalizador.

Empleando las condiciones de trabajo establecidas anteriormente, se determinó que el tiempo requerido para alcanzar el máximo de conversión son dos horas, bajo una concentración inicial de 14,5 mM de alcohol, los ensayos demostraron que después de dos horas el incremento en la conversión es mínimo. Así mismo, los valores obtenidos en la conversión de alcohol a benzaldehído después de dos horas (mayor al 55 %) indican un potencial uso del catalizador a mayores escalas.

**7.3.3. Ciclos de reutilización del material.** Para evaluar los ciclos de reutilización del material se emplearon 206 mg y 14,5 mM de alcohol bencílico disuelto en tolueno como muestra problema. La cantidad de catalizador usado permitió su fácil recuperación en cada reacción y estimar la posterior corrección en cada porcentaje de conversión con respecto a la pérdida de material, ver tabla 8.

Tabla 8. *Corrección del porcentaje de conversión para los dos catalizadores usados durante los cinco ciclos.*

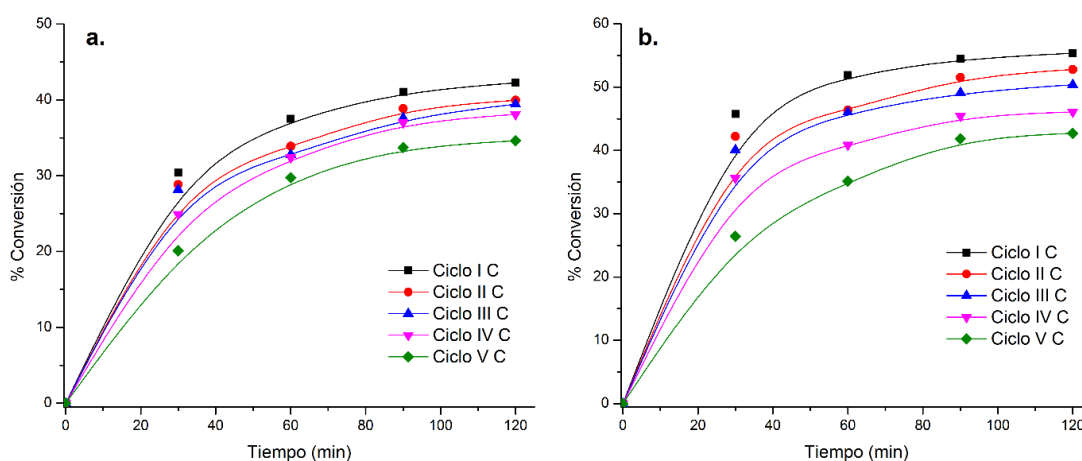
Ciclos	AuNPs/TiO <sub>2</sub> secado [mg]	% Conversión	% Conversión (corregido)	AuNPs/TiO <sub>2</sub> secado + calcinado [mg]	% Conversión	% Conversión (corregido)
I	206		42.3	206		55.4
II	201	39,0	39.9	197	50.4	52.8
III	195	37.3	39.4	187	45.7	50.4
IV	189	35,0	38.1	177	39.5	46.1
V	183	30.8	34.6	168	34.8	42.7

En la tabla 8 se observa en general una pérdida de actividad y masa para cada catalizador durante los ciclos de reuso. Sin embargo, se puede ver que el material secado y calcinado después de cada ciclo presentó mayor pérdida tanto de masa como de actividad catalítica

cercanas a 5%. Esto puede estar asociado a la calcinación realizada después de cada ciclo, afectando directamente la actividad fotocatalítica, ya que puede presentarse sinterización entre las partículas de oro, generando una disminución de la adsorción de los reactivos por la reducción de sitios activos para la adsorción o por el descenso en la activación del O<sub>2</sub> debido al crecimiento de las AuNPs, pues se considera que entre menor sea el tamaño de la partícula metálica más favorecido se verá el proceso de activación del oxígeno (Tsukamoto et al., 2012, p. 2) (Stratakis & Garcia, 2012).

Además analizando los resultados de la concentración relativa de oro en la tabla 4, las micrografías TEM de la *figura 22* y el porcentaje de conversión en la tabla 8 se observó que el aumento del tamaño de las AuNPs y disminución de la concentración local de oro influye en la pérdida de actividad catalítica.

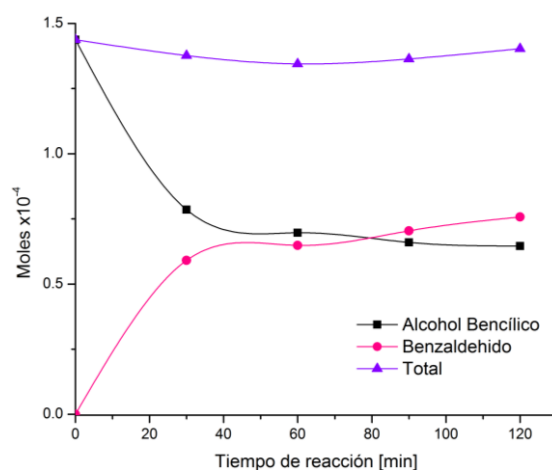
Por otra parte una vez ajustados los porcentajes de conversión se graficaron los resultados obtenidos para cada catalizador durante todos los ciclos. Estos resultados se encuentran a continuación en la *figura 26* e indican que la naturaleza del catalizador se modificaba después del tratamiento de recuperación y calcinación.



*Figura 26.* Conversión de alcohol bencílico a benzaldehído durante los cinco ciclos de reuso a) catalizador secado a 100 °C y b) catalizador secado a 100 °C y calcinado a 300 °C respectivamente.

### 7.3.4. Selectividad de la reacción

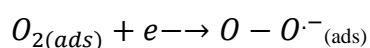
En el desarrollo de los diferentes ensayos catalíticos realizados se observó que la reacción de oxidación del alcohol bencílico asistida por AuNPs/TiO<sub>2</sub> fue 100% selectiva para el benzaldehído durante las dos horas de reacción, como se puede ver en la *figura 27*.



*Figura 27.* Conversión de alcohol bencílico a benzaldehído usando 14,5 mM de alcohol y 206 mg de AuNPs/TiO<sub>2</sub>.

### 7.3.5. ¿Cómo ocurre la oxidación catalítica por AuNPs/TiO<sub>2</sub>? Según los estudios

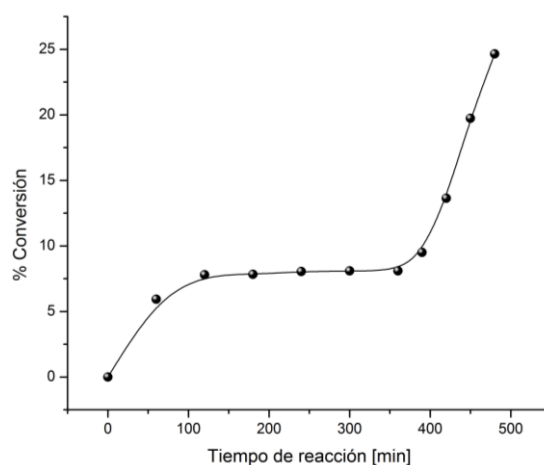
realizados, el mecanismo propuesto para un catalizador del tipo Au/TiO<sub>2</sub>, establece una transferencia de electrones a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> debido a la absorción de fotones de la oscilación colectiva del plasmón superficial de las nanopartículas de oro, lo cual favorece la reducción del oxígeno molecular previamente adsorbido por la superficie del TiO<sub>2</sub> (Kobayashi & Higashimoto, 2015) formando especies activas de radical superoxo (Saupe et al., 2005).



Adicionalmente, se ha propuesto que en la superficie de la nanopartícula ocurre la oxidación del sustrato (alcohol bencílico) (Tsukamoto et al., 2012). Esta consiste básicamente en dos etapas (i) el alcohol es disociado homolíticamente para producir un intermediario alcóxido y

un átomo de hidrógeno adsorbidos por la superficie del metal y (ii) la transferencia de este hidrógeno al carbono unido al oxígeno de una segunda molécula de alcohol (Boronat et al., 2011).

Algunos estudios han demostrado que la escisión del enlace OH del alcohol sobre la nanopartícula es ayudada por el oxígeno superficial adsorbido, sin embargo el mecanismo aún no ha sido totalmente resuelto (Savara, Chan-Thaw, Rossetti, Villa, & Prati, 2014). No obstante, para evidenciar información acerca de cómo ocurre la oxidación del alcohol en presencia de AuNPs/TiO<sub>2</sub> se realizó un ensayo de oxidación en ausencia de O<sub>2</sub>. La reacción se realizó en presencia de N<sub>2</sub> y con una lámpara laser de 530 nm en las mismas condiciones iniciales. Luego al término de 6 horas se inyectó nuevamente oxígeno molecular en la solución durante dos horas, los resultados se indican en la *figura 28*. En estos se observó que en la ausencia de oxígeno no se presentaba una oxidación significativa del alcohol bencílico, ya que la conversión fue muy lenta e incluso casi nula después de 3 horas, debido a la presencia del O<sub>2</sub> remanente. En cambio, cuando se aumentó la concentración del O<sub>2</sub>, comenzó a formarse significativamente el benzaldehído. Esto nos sugiere que la presencia del O<sub>2</sub> favorece la oxidación catalítica, tal como se espera que las NP metálicas favorezcan su activación.



*Figura 28.* Ensayo de oxidación con atmósfera de N<sub>2</sub> durante los primeros 360 minutos y atmósfera de O<sub>2</sub> a partir de este tiempo.

## 8. Conclusiones

Los nanoreactores (Agua/AOT/Hexano) permiten la síntesis controlada de nanopartículas esféricas de oro. El cual favorece la formación de nanopartículas con un tamaño promedio de  $3,5 \pm 0,6$  nm, monodispersas y estables en el tiempo.

Se evidenció que el material AuNPs/TiO<sub>2</sub>NP permite la oxidación selectiva del alcohol bencílico en benzaldehído en presencia de O<sub>2</sub> y luz. Además, se observó que la oxidación seguía siendo selectiva al variar la concentración del alcohol, la masa del catalizador durante los ciclos de reuso del sólido.

Además de acuerdo a los resultados obtenidos se observó que los cambios en el tamaño de las AuNPs y la disminución de la concentración local de oro influyen en la pérdida de actividad catalítica.

## 9. Recomendaciones

Se recomienda realizar ensayos de reuso del catalizador en condiciones que no exista pérdida de masa del catalizador y no calcinar el material para verificar si realmente hay pérdida de actividad o a qué que está asociada esta disminución de la conversión.

Además, evaluar el tamaño de las nanopartículas mediante la síntesis en las MIs y ensayar nuevos soportes para evaluar el efecto de Interacción AuNPs-soporte. Así mismo se propone realizar análisis de dispersión del oro en el catalizador, una vez es impregnado en el soporte.

Finalmente, se propone evaluar la eficiencia del catalizador en la oxidación de otros alcoholes.

## 10. Divulgación de Resultados

Los resultados obtenidos en este proyecto fueron presentados en:

- 1) **Oxidación del alcohol bencílico mediada por el plasmón superficial de AuNPs/TiO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.** Angélica Sandoval, D. Blach, F. Martínez. X Simposio Colombiano de Catálisis, 27 y 29 de septiembre de 2017. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja – Colombia. Modalidad Oral.
- 2) **Oxidación Aeróbica de Alcohol Bencílico por AuNPs/TiO<sub>2</sub> y Luz Visible.** Blach, Sandoval, Martínez. 1<sup>er</sup> Simposio Colombiano de Fotoquímica y Fotocatálisis, 22 - 24 de agosto de 2017. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá – Colombia. Modalidad Póster.
- 3) **Oxidación del alcohol bencílico mediada por el plasmón superficial de AuNPs/TiO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.** A. Sandoval, J. Rodríguez, D. Blach, F. Martínez. Segundo Colombia U.S. workshop sobre Nanotecnología: caracterización, metrología, manufactura y seguridad, 14 y 15 de febrero de 2017. Universidad de los Andes, Bogotá – Colombia. Modalidad Póster.
- 4) **Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro depositadas en nanotubos de TiO<sub>2</sub>.** Jerffersson Rodríguez, Angélica Sandoval, Diana Blach, Fernando Martínez. La red Nanoandes y la VI escuela internacional Nanoandes, nanomateriales: síntesis y toxicología del 7 - 12 de noviembre de 2016. Cali - Colombia. Modalidad Póster.
- 5) **Modificación del tamaño y estabilidad de AuNPs empleando micelas inversas (nanoreactores) como medios de reacción.** Angélica Sandoval, Diana Blach y Fernando Martínez. La red Nanoandes y la VI escuela internacional Nanoandes, nanomateriales: síntesis y toxicología del 7 - 12 de noviembre de 2016. Universidad del Valle, Cali - Colombia. Modalidad Póster.

- 6) **Modificación del tamaño y estabilidad de AuNPs empleando micelas inversas (nanoreactores) como medios de reacción.** Angélica Sandoval, Diana Blach, Fernando Martínez. II Congreso Colombiana de Electroquímica y 2° Simposio en nanociencia y nanotecnología, del 4 al 7 de octubre de 2016. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga – Colombia. Modalidad Póster.
- 7) **Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro depositadas en nanotubos de TiO<sub>2</sub>.** Jerffersson Rodríguez, Angélica Sandoval, Diana Blach, Fernando Martínez. II Congreso Colombiana de Electroquímica y 2° Simposio en nanociencia y nanotecnología, del 4 al 7 de octubre de 2016. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga – Colombia. Modalidad Póster.

Los certificados de estos eventos se presentan en los apéndices E – L. Además con el trabajo presentado en la VI Escuela Internacional Nanoandes, Nanomateriales: Síntesis y Toxicología, celebrada en Cali se obtuvo el primer lugar bajo modalidad póster, tal y como se puede observar en el apéndice M.

### Referencias Bibliográficas

Abad, A., Concepción, P., Corma, A., & García, H. (2005). A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(26), 4066-4069.

Adán, M. (2008). C. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> y Fe-TiO<sub>2</sub> para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. *Instituto de Catálisis y Petroquímica, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid*.

Agazzi, F. M., Falcone, R. D., Silber, J. J., & Correa, N. M. (2011). Solvent blends can control cationic reversed micellar interdroplet interactions. The effect of n-heptane: benzene mixture on BHDC reversed micellar interfacial properties: droplet sizes and micropolarity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(42), 12076-12084.

Anton, N., & Vandamme, T. F. (2011). Nano-emulsions and micro-emulsions: clarifications of the critical differences. *Pharmaceutical research*, 28(5), 978-985.

Ávalos, A., Haza, A. I., Mateo, D., & Morales, P. (2013). Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente/silver nanoparticles: applications and toxic risks to human health and environment. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias*, 7(2), 1.

Berlmares, S., Torres, E., Coparán, J., Arriaga, J., & Elizondo, N. (2013). Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro, plata y hierro por el método de fisicoquímica verde. *Foro de divulgación Científica y tecnológica. México*.

Biffis, A., Cunial, S., Spontoni, P., & Prati, L. (2007). Microgel-stabilized gold nanoclusters: Powerful “quasi-homogeneous” catalysts for the aerobic oxidation of alcohols in water. *Journal of Catalysis*, 251(1), 1-6.

Blach, D., & Martínez, F. (2017). Gold nanoparticles optical properties induced by water and an ionic liquid (bmimBF<sub>4</sub>) inside cationic reverse micelles. *New Journal of Chemistry*, 41(21), 13104-13113.

Blach, D., Pessêgo, M., Silber, J. J., Correa, N. M., García-Río, L., & Falcone, R. D. (2014). Ionic liquids entrapped in reverse micelles as nanoreactors for bimolecular nucleophilic substitution reaction. Effect of the confinement on the chloride ion availability. *Langmuir*, 30(41), 12130-12137.

Blanco Bea, D., Pérez Tejeda, A., Acuña Pardo, A., & Carreño Cuador, J. (2011). Nanomedicina: aspectos generales de un futuro promisorio. *Revista Habanera de Ciencias Médicas*, 10(3), 0-0.

Borodko, Y., Humphrey, S. M., Tilley, T. D., Frei, H., & Somorjai, G. A. (2007). Charge-transfer interaction of poly (vinylpyrrolidone) with platinum and rhodium nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(17), 6288-6295.

Boronat, M., Corma, A., Illas, F., Radilla, J., Ródenas, T., & Sabater, M. J. (2011). Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts: Influence of surface roughness on reactivity. *Journal of catalysis*, 278(1), 50-58.

Boutonnet, M., & Sanchez-Dominguez, M. (2017). Microemulsion droplets to catalytically active nanoparticles. How the application of colloidal tools in catalysis aims to well designed and efficient catalysts. *Catalysis Today*, 285, 89-103.

Briggs, D. (1999). Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS. Book Reviews, 52, 371-373.

Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., & Whyman, R. (1994). Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 801-802.

Cabrera, A., Cruz, J., Avila, G. & Osuna, M. (2006). *Química orgánica: nomenclatura, reacciones y aplicaciones*. (Segunda edición, 2006, Vol. Vol. 1). Culiacán, Sinaloa, México: Universidad Autónoma de Sinaloa. Dirección General de Escuelas preparatorias.

Calandra, P., Giordano, C., Longo, A., & Liveri, V. T. (2006). Physicochemical investigation of surfactant-coated gold nanoparticles synthesized in the confined space of dry reversed micelles. *Materials chemistry and physics*, 98(2), 494-499.

Campo, B. C. (2015). Nanopartículas de Au soportadas en óxidos reducibles: aplicación en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído (Tesis doctoral). Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Cavani, F., Paine, T. K., Kondo, T., Clark, J. H., Muldoon, M., Rossi, M., ... & Katsuki, T. (2014). *Transition metal catalysis in aerobic alcohol oxidation*. Royal Society of Chemistry.

Casaletto, M. P., Longo, A., Martorana, A., Prestianni, A., & Venezia, A. M. (2006). XPS study of supported gold catalysts: the role of Au<sup>0</sup> and Au<sup>+</sup>  $\delta$  species as active sites. *Surface and interface analysis*, 38(4), 215-218.

Castagnino, J. M. (2006). Nanomateriales y contaminación ambiental. *Acta bioquímica clínica latinoamericana*, 40(1), 1-2.

Cavani, F., Paine, T. K., Kondo, T., Clark, J. H., Muldoon, M., Rossi, M., ... & Katsuki, T. (2014). *Transition metal catalysis in aerobic alcohol oxidation*. Royal Society of Chemistry.

Celis-Cornejo, C. M., Gómez-Ballesteros, J. L., & Giraldo, S. A. (2013). Factors influencing the charge distribution on Pd xPt y bimetallic nanoparticles. *Revista ION*, 26(2), 65-72.

Chau, C. F., Wu, S. H., & Yen, G. C. (2007). The development of regulations for food nanotechnology. *Trends in Food Science & Technology*, 18(5), 269-280.

Chen, K., Wu, H., Hua, Q., Chang, S., & Huang, W. (2013). Enhancing catalytic selectivity of supported metal nanoparticles with capping ligands. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7), 2273-2277.

Choudhary, V. R., & Dumbre, D. K. (2010). Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-supported nano-gold catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 375(2), 252-257.

Christopher, D. J., Yarwood, J., Belton, P. S., & Hills, B. P. (1992). A Fourier transform infrared study of water—head group interactions in reversed micelles containing sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT). *Journal of colloid and interface science*, 152(2), 465-472.

Claus, P., Brückner, A., Mohr, C., & Hofmeister, H. (2000). Supported gold nanoparticles from quantum dot to mesoscopic size scale: effect of electronic and structural properties on catalytic hydrogenation of conjugated functional groups. *Journal of the American Chemical Society*, 122(46), 11430-11439.

Costa, V. V., Estrada, M., Demidova, Y., Prosvirin, I., Kriventsov, V., Cotta, R. F., ... & Gusevskaya, E. V. (2012). Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions. *Journal of catalysis*, 292, 148-156.

Cruz, M. (2014, July). Síntesis, caracterización y empleo de Nanoclusters de Oro en el desarrollo de un inmunoensayo fotoluminiscente: aplicación a la determinación de IgE. Universidad de Oviedo, Oviedo. Retrieved from pdf.

Cushing, S. K., Li, J., Meng, F., Senty, T. R., Suri, S., Zhi, M., ... Wu, N. (2012). Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), 15033–15041.

Domingo, P. A. S. (2010). La nanotecnología: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España. Editorial CSIC.

Egerton, R. F. (2005). *Physical principles of electron microscopy*(p. 41). New York: Springer.

El Kolli, N., Delannoy, L., & Louis, C. (2013). Bimetallic Au–Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties. *Journal of Catalysis*, 297, 79–92.

Enache, D. I., Edwards, J. K., Landon, P., Solsona-Espriu, B., Carley, A. F., Herzing, A. A., ... Hutchings, G. J. (2006). Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *Science*, 311(5759), 362–365.

Espinosa, J., F., C. (2007). Estudio de la fotorreducción de platino (IV) y oro (III) sobre oxido de titanio (IV) nanoparticulado y evaluación de su actividad en la oxidación fotocatalítica de contaminantes. (Tesis). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, CICAT.

Etxabe, J., Maira, J., & Serena, P. A. La nanotecnología en el CSIC: transferencia y comercialización de patentes. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 5(9).

Eustis, S., & El-Sayed, M. A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, 35(3), 209–217.

Faeder, J., & Ladanyi, B. M. (2000). Molecular Dynamics Simulations of the Interior of Aqueous Reverse Micelles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(5), 1033–1046.

Finke, R. W., G., & Hutchison, J., Ö., S. (2005). Analysis of Nanoparticle Transmission Electron Microscopy Data Using a Public- Domain Image-Processing Program, *Image*, 30, 1–13.

Fong, P. A. (2007). *Colloid and Surface Research Trends*. Nova Publishers.

Gutiérrez, J. A., Alejandra Luna, M., Mariano Correa, N., Silber, J. J., & Dario Falcone, R. (2015). The impact of the polar core size and external organic media composition on micelle-micelle interactions: the effect on gold nanoparticle synthesis. *New J. Chem.*, 39(11), 8887–8895.

Gutiérrez, J. A., Falcone, R. D., Lopez-Quintela, M. A., Buceta, D., Silber, J. J., & Correa, N. M. (2014). On the Investigation of the Droplet–Droplet Interactions of Sodium 1, 4-Bis (2-ethylhexyl) Sulfosuccinate Reverse Micelles upon Changing the External Solvent Composition and Their Impact on Gold Nanoparticle Synthesis. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(12), 2095–2102.

Gutiérrez, J. M., González, C., Maestro, A., Solè, I., Pey, C. M., & Nolla, J. (2008). Nanoemulsions: New applications and optimization of their preparation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 13(4), 245–251.

Herbert, M., & others. (2010). Procesos de oxidación selectiva catalizados por complejos metálicos en medios no convencionales: Hacia una química sostenible.

Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115–129.

Heshmatpour, F., Abazari, R., & Balalaie, S. (2012). Preparation of monometallic (Pd, Ag) and bimetallic (Pd/Ag, Pd/Ni, Pd/Cu) nanoparticles via reversed micelles and their use in the Heck reaction. *Tetrahedron*, 68(14), 3001–3011. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.02.028>

Huang, X., Jain, P. K., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2007). Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. *Nanomedicine*, 2(5), 681–693.

Jana, N. R., Gearheart, L., Murphy, C. J., & others. (2001). Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 13(18), 1389.

John, J., Gravel, E., Hagège, A., Li, H., Gacoin, T., & Doris, E. (2011). Catalytic oxidation of silanes by carbon nanotube–gold nanohybrids. *Angewandte Chemie*, 123(33), 7675–7678.

Kale, M. J., Avanesian, T., & Christopher, P. (2014). Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. *ACS Catalysis*, 4(1), 116–128.

Khomane B, & Kulkarni D. (2008). Nanoreactors for Nanostructured Materials. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6(1).

Kobayashi, H., & Higashimoto, S. (2015). DFT study on the reaction mechanisms behind the catalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde by O<sub>2</sub> over anatase TiO<sub>2</sub> surfaces with hydroxyl groups: Role of visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170(Supplement C), 135–143.

Kumar, R., Gravel, E., Hagege, A., Li, H., Jawale, D. V., Verma, D., ... Doris, E. (2013). Carbon nanotube–gold nanohybrids for selective catalytic oxidation of alcohols. *Nanoscale*, 5(14), 6491–6497.

Lopez-Quintela, M. A. (2003). Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(2), 137–144.

Mahyari, M., Shaabani, A., & Bide, Y. (2013). Gold nanoparticles supported on supramolecular ionic liquid grafted graphene: a bifunctional catalyst for the selective aerobic oxidation of alcohols. *RSC Advances*, 3(44), 22509–22517.

Martínez, F. (2014). Calentamiento por Fotoactivación de NanoTubos de Carbono de pared simple Funcionalizados con Ácido Fólico (NTC-AF). *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales*, 38, 152–166.

Mertens, P., Bulut, M., Gevers, L., Vankelecom, I., Jacobs, P., & De Vos, D. (2005). Catalytic oxidation of 1, 2-diols to  $\alpha$ -hydroxy-carboxylates with stabilized gold nanocolloids combined with a membrane-based catalyst separation. *Catalysis Letters*, 102(1–2), 57–61.

Mikami, Y., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & García, H. (2013). Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, 3(1), 58–69.

Mirón, C. E., García, P. C., & Cruz, S. V. (2009). *Química farmacéutica I. Tomo 2. Preparación de los grupos funcionales más usuales en fármacos. Problemas resueltos de Síntesis de Fármacos*. Edicions Universitat Barcelona.

Nakamura, E., Sommerdijk, N. A. J. M., & Zheng, H. (2017). Transmission Electron Microscopy for Chemists. *Accounts of Chemical Research*, 50(8), 1795–1796.

Novaki, L. P., & Seoud, O. A. E. (1998). A Fourier Transform Infrared Study on the Structure of Water Solubilized by Reverse Aggregates of Sodium and Magnesium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinates in Organic Solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202(2), 391–398.

Nudelman, N. (2004). *Química sustentable*. Universidad Nac. del Litoral.

Ohama, Y., & Gemert, D. V. (2011). *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP*. Springer Science & Business Media.

Olleros, J. (2013). *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>*. Universidad Autónoma de Madrid.

Pérez, I. D., & Picot, M. (2007). *Catalizadores de oro y sus aplicaciones en reacciones de formación de enlaces CC, CN y CO (Tesis doctoral)*. Universitat Politècnica de València, Valencia, España.

Pileni, M. (1993). Reverse micelles as microreactors. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(27), 6961–6973.

Pina, C. D., Falletta, E., & Rossi, M. (2015). CHAPTER 5 Gold-Based Catalysts. In *Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation*. The Royal Society of Chemistry, 133–154.

Poole, C., & Owens, F. J. (2007). *Introducción a la nanotecnología*. Reverte.

Prati, L., & Rossi, M. (1997). Chemoselective catalytic oxidation of polyols with dioxygen on gold supported catalysts. In R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney, & J. E. Lyons (Eds.), *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*, 110, 509–516.

Prati, L., & Rossi, M. (1998). Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols. *Journal of Catalysis*, 176(2), 552–560.

Purich, D. L., & Allison, R. D. (1999). *Handbook of Biochemical Kinetics: A Guide to Dynamic Processes in the Molecular Life Sciences*. Academic Press.

Ramimoghadam, D., Bagheri, S., & Abd Hamid, S. B. (2014). Biotemplated synthesis of anatase titanium dioxide nanoparticles via lignocellulosic waste material. *BioMed Research International*, 2014.

Ripoll, A. B. (2006). *Generación de nanopartículas de estructura compleja por medios electrohidrodinámicos*. Universidad de Sevilla.

Sánchez, J. C. (2011). *Metodología de la investigación científica y tecnológica*. Ediciones Díaz de Santos.

Saupe, G. B., Zhao, Y., Bang, J., Yesu, N. R., Carballo, G. A., Ordonez, R., & Bubphamala, T. (2005). Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination. *Microchemical Journal*, 81(1), 156–162.

Savara, A., Chan-Thaw, C. E., Rossetti, I., Villa, A., & Prati, L. (2014). Benzyl Alcohol Oxidation on Carbon-Supported Pd Nanoparticles: Elucidating the Reaction Mechanism. *ChemCatChem*, 6(12), 3464–3473.

Serena, P. (2014). Nanotecnología en el CSIC: muchas luces y algunas sombras. *Recuperado a partir de <http://www.elmundo.es/ciencia/2014/06/23/53a198c422601d165a8b459b.html>*.

Sharma, S., Yadav, N., Chowdhury, P. K., & Ganguli, A. K. (2015). Controlling the Microstructure of Reverse Micelles and Their Templating Effect on Shaping Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(34), 11295–11306.

Sikong, L., Masae, M., Kooptarnond, K., Taweepreda, W., & Saito, F. (2012). Improvement of hydrophilic property of rubber dipping former surface with Ni/B/TiO<sub>2</sub> nano-composite film. *Applied Surface Science*, 258(10), 4436–4443.

Silvestri, S. O., Munuce, A. C., Alassia, M. E., Seferian, A., Reviglio, A., & Soria, L. R. (2014). *Nanotecnología hoy: el desafío de conocer y enseñar*. Buenos Aires: Ministerio de Educación de la Nación.

Skoog, D. A., Holler, F., & Timothy, A. D. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (No. 543.4/. 5). McGraw-Hill Interamericana de España.

Skrzyńska, E., Ftouni, J., Girardon, J.-S., Capron, M., Jalowiecki-Duhamel, L., Paul, J.-F., & Dumeignil, F. (2012). Quasi-Homogeneous Oxidation of Glycerol by Unsupported Gold Nanoparticles in the Liquid Phase. *ChemSusChem*, 5(10), 2065–2078.

Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N., & Garcia-Celma, M. J. (2005). Nano-emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10(3), 102–110.

Solans, Conxita, & Solé, I. (2012). Nano-emulsions: Formation by low-energy methods. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17(5), 246–254.

Stratakis, M., & Garcia, H. (2012). Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes. *Chemical Reviews*, 112(8), 4469–4506.

Sugimoto, T., & Kimijima, K. 'ichi. (2003). New Approach to the Formation Mechanism of AgCl Nanoparticles in a Reverse Micelle System. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(39), 10753–10759.

Tsukamoto, D., Shiraishi, Y., Sugano, Y., Ichikawa, S., Tanaka, S., & Hirai, T. (2012). Gold Nanoparticles Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO<sub>2</sub> Particles as Active Plasmonic Photocatalysts for Aerobic Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 134(14), 6309–6315.

Uskoković, V., & Drogenik, M. (2005). Synthesis of Materials within Reverse Micelles. *Surface Review and Letters*, 12(02), 239–277.

Venables, D. S., Huang, K., & Schmuttenmaer, C. A. (2001). Effect of Reverse Micelle Size on the Librational Band of Confined Water and Methanol. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(38), 9132–9138.

Villa, A., Wang, D., Su, D. S., & Prati, L. (2015). New challenges in gold catalysis: bimetallic systems. *Catal. Sci. Technol.*, 5(1), 55–68.

Villa, A., Wang, D., Su, D., Veith, G. M., & Prati, L. (2010). Using supported Au nanoparticles as starting material for preparing uniform Au/Pd bimetallic catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(9), 2183–2189.

Wade, L. Jr. (2011). *Química orgánica, Séptima edición, Vol. 1*. Pearson Educación.

Walls, J. M. (1990). *Methods of Surface Analysis: Techniques and Applications*. CUP Archive.

Wang, C., & Astruc, D. (2014). Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion. *Chem. Soc. Rev.*, 43(20), 7188–7216.

Wang, H., Shi, Y., Haruta, M., & Huang, J. (2017). Aerobic oxidation of benzyl alcohol in water catalyzed by gold nanoparticles supported on imidazole containing crosslinked polymer. *Applied Catalysis A: General*, 536(Supplement C), 27–34.

Watts, J. F., & Wolstenholme, J. (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley.

Wing, C. E. G. (2006). Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial. *El Inin Hoy, Contacto Nuclear*, 24–29.

Wu, Q., Zheng, N., Ding, Y., & Li, Y. (2002). Micelle-template inducing synthesis of winding ZnS nanowires. *Inorganic Chemistry Communications*, 5(9), 671–673.

Young, C., Lim, T. M., Chiang, K., Scott, J., & Amal, R. (2008). Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78(1), 1–10.

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia Y Nanotecnología*, 5(1).

Zhang, X., Chen, Y. L., Liu, R.-S., & Tsai, D. P. (2013). Plasmonic photocatalysis. *Reports on Progress in Physics*, 76(4), 046401.

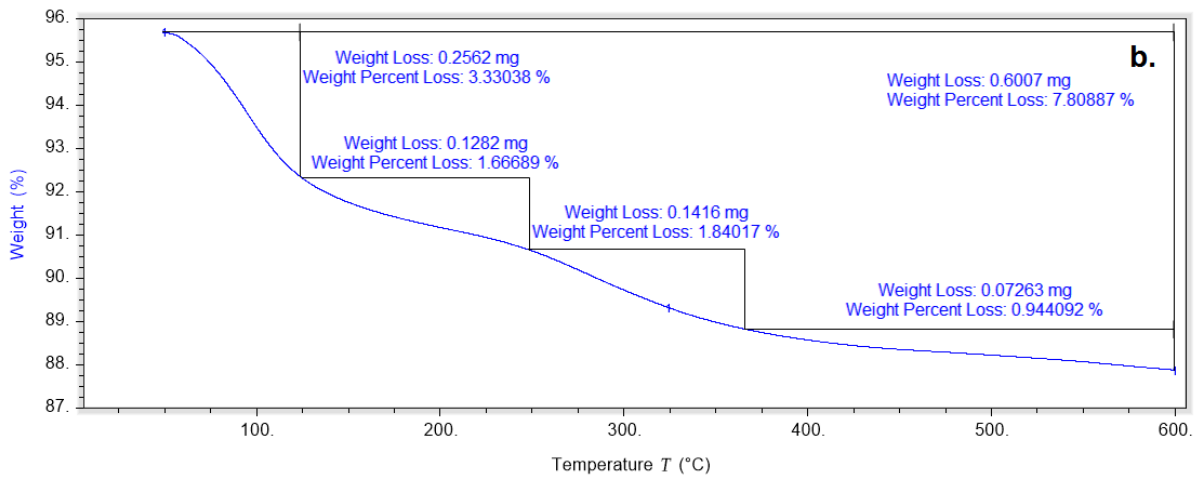
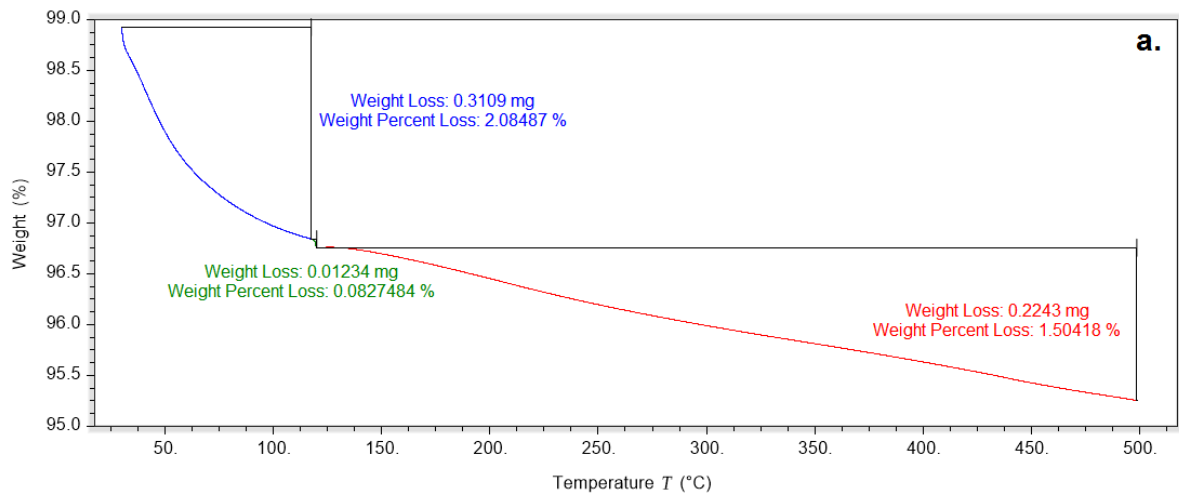
Zhao, P., Li, N., & Astruc, D. (2013). State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(3), 638–665.

Zhong, Z., Subramanian, A. S., Highfield, J., Carpenter, K., & Gedanken, A. (2005). From Discrete Particles to Spherical Aggregates: A Simple Approach to the Self-Assembly of Au Colloids. *Chemistry-A European Journal*, 11(5), 1473–1478.

Zielińska-Jurek, A., R., J., & Grabowska, E., Z., A. (2012). Nanoparticles preparation using microemulsion systems. In In Microemulsions-An Introduction to Properties and Applications (Dr. Reza Najjar (Ed.)). Poland: InTech.

## Apéndice

Apéndice A. Análisis por termogravimétrico para a) el soporte usado y b) el catalizador.



Apéndice B. Tablas generales de las pruebas realizadas para la oxidación catalítica usando 3,86; 14,5 y 29,0 mM de alcohol bencílico en 10 mL de Tolueno.

AuNPs/TiO <sub>2</sub> [mg]	Tiempo [min]	Moles AB promedio	Moles Benz promedio	Sumatoria de masas	% Conversión promedio	Desviación moles AB	Desviación moles Benz	Desviación % Conv.
55	0	3.74E-05	0	3.74E-05	0	1.68E-07	0	0
	30	3.37E-05	3.25E-06	3.69E-05	12.8	1.04E-07	6.91E-07	0.27
	60	3.23E-05	4.11E-06	3.64E-05	16.3	3.85E-07	1.17E-06	1.00
	90	3.19E-05	5.07E-06	3.70E-05	17.3	2.80E-07	6.89E-07	0.72
	120	3.18E-05	5.97E-06	3.77E-05	17.7	3.04E-07	7.08E-07	0.79
206	0	3.77E-05	0	3.77E-05	0	6.16E-07	0	0
	30	2.81E-05	8.64E-06	3.68E-05	27.1	1.07E-06	1.08E-06	2.78
	60	2.35E-05	1.19E-05	3.55E-05	39.1	1.06E-06	3.86E-07	2.74
	90	2.04E-05	1.57E-05	3.61E-05	47.1	3.32E-07	6.07E-07	0.86
	120	1.99E-05	1.68E-05	3.67E-05	48.4	4.59E-07	8.06E-07	1.19

AuNPs/TiO <sub>2</sub> [mg]	Tiempo [min]	Moles AB promedio	Moles Benz promedio	Sumatoria de masas	% Conversión promedio	Desviación moles AB	Desviación moles Benz	Desviación % Conv.
55	0	1.38E-04	0	1.38E-04	0	2.35E-06	0	0
	30	1.24E-04	9.57E-06	1.34E-04	14.2	3.87E-07	1.15E-06	0.27
	60	1.21E-04	9.53E-06	1.31E-04	16.5	3.84E-07	1.14E-07	0.27
	90	1.19E-04	1.12E-05	1.30E-04	17.9	5.12E-07	6.52E-07	0.35
	120	1.18E-04	1.40E-05	1.32E-04	18.6	6.54E-07	2.06E-06	0.45
103	0	1.41E-04	0	1.41E-04	0	1.62E-06	0	0
	30	1.13E-04	1.75E-05	1.31E-04	21.9	9.72E-07	1.04E-06	0.67
	60	1.05E-04	2.84E-05	1.34E-04	27.3	1.83E-07	6.00E-06	0.13
	90	9.83E-05	3.42E-05	1.32E-04	32.1	1.02E-06	5.02E-06	0.70
	120	9.69E-05	3.65E-05	1.33E-04	33.1	3.75E-07	4.84E-06	0.26
206	0	1.44E-04	0	1.44E-04	0	7.23E-06	0	0
	30	7.86E-05	5.91E-05	1.38E-04	45.7	1.09E-06	3.84E-06	0.75
	60	6.97E-05	6.48E-05	1.34E-04	51.9	5.95E-07	4.20E-06	0.41
	90	6.60E-05	7.04E-05	1.36E-04	54.5	6.86E-07	2.86E-07	0.47
	120	6.46E-05	7.57E-05	1.40E-04	55.4	1.58E-06	1.74E-06	1.09
309	0	1.45E-04	0	1.45E-04	0	2.98E-06	0	0
	30	9.54E-05	4.84E-05	1.44E-04	34.1	2.43E-06	1.96E-06	1.68
	60	8.24E-05	5.86E-05	1.41E-04	43.1	1.31E-06	2.03E-06	0.90
	90	7.64E-05	6.64E-05	1.43E-04	47.2	8.04E-07	1.87E-06	0.56
	120	7.50E-05	7.14E-05	1.46E-04	48.2	1.04E-06	4.52E-06	0.72

AuNPs/TiO <sub>2</sub> [mg]	Tiempo [min]	Moles AB promedio	Moles Benz promedio	Sumatoria de masas	% Conversión promedio	Desviación moles AB	Desviación moles Benz	Desviación % Conv.
55	0	2.83E-04	0	2.83E-04	0	2.56E-06	0	0
	30	2.59E-04	1.38E-05	2.72E-04	10.7	3.41E-06	3.35E-06	1.18
	60	2.54E-04	1.77E-05	2.71E-04	12.4	1.76E-06	2.38E-06	0.61
	90	2.51E-04	2.36E-05	2.75E-04	13.3	1.70E-06	5.09E-06	0.59
	120	2.50E-04	2.80E-05	2.78E-04	13.8	1.51E-06	3.08E-06	0.52
206	0	2.86E-04	0	2.86E-04	0	3.71E-06	0	0
	30	2.15E-04	7.00E-05	2.85E-04	25.7	4.11E-06	4.51E-06	1.42
	60	1.93E-04	8.23E-05	2.75E-04	33.5	7.35E-06	3.24E-06	2.54
	90	1.85E-04	8.44E-05	2.69E-04	36.3	6.09E-06	6.19E-06	2.10
	120	1.81E-04	9.28E-05	2.74E-04	37.4	4.45E-06	2.88E-06	1.53

Apéndice C. Tablas generales de los ciclos de uso del catalizador con y sin el ajuste de masa para la oxidación catalítica usando 14,5 mM de alcohol bencílico en 10 mL de Tolueno durante los ciclos de reutilización.

Ciclos	AuNPs/TiO <sub>2</sub> secado [mg]	% Conversión	% Conversión (corregido)	AuNPs/TiO <sub>2</sub> secado + calcinado [mg]	% Conversión	% Conversión (corregido)
		0			0	
I	206	30.4		206	45.7	
		37.5			51.9	
		41.0			54.5	
		42.3			55.4	
		0	0		0	0
II	201	28.1	28.8	197	40.3	42.2
		33.1	33.9		44.3	46.4
		37.9	38.9		49.2	51.5
		39.0	39.9		50.4	52.8
		0	0		0	0
III	195	26.7	28.2	187	36.3	40.1
		31.0	32.8		41.7	46.0
		35.6	37.6		44.5	49.1
		37.3	39.4		45.7	50.4
		0	0		0	0
IV	189	22.9	24.9	177	30.5	35.6
		29.7	32.4		35.0	40.9
		34.0	37.0		38.9	45.4
		35.0	38.1		39.5	46.1
		0	0		0	0
V	183	17.9	20.1	168	21.5	26.5
		26.5	29.8		28.6	35.1
		30.0	33.7		34.1	41.9
		30.8	34.6		34.8	42.7

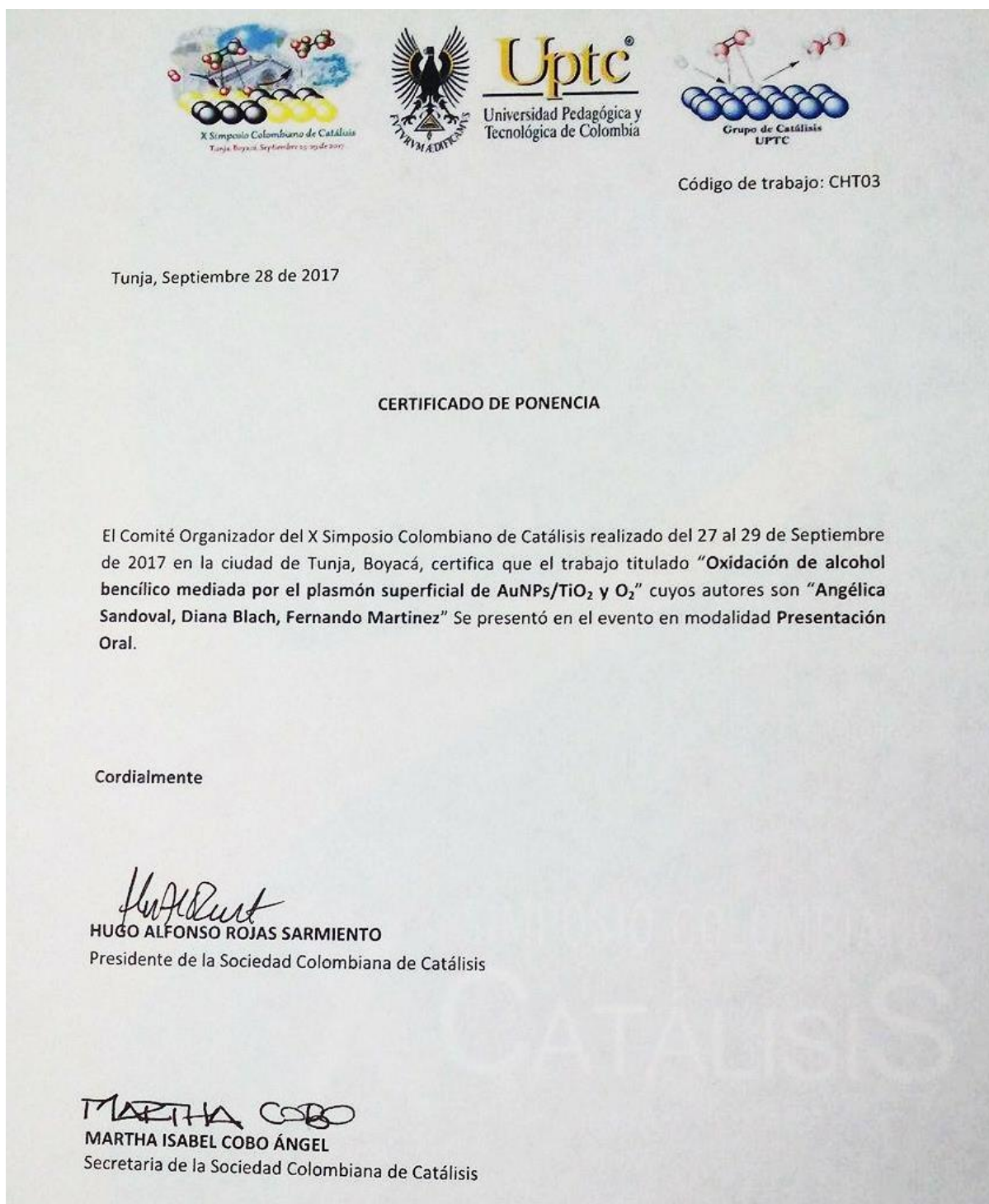
Apéndice D. Tabla general de la prueba realizada para la oxidación catalítica usando 14,5 mM de alcohol bencílico en 10 mL de Tolueno.

Tiempo [min]	Moles AB promedio	Moles Benz promedio	Sumatoria de masas	% Conversión promedio	Desviación moles AB	Desviación moles Benz	Desviación % Conv.
0	1.4E-04	0.0E+00	1.4E-04	0	1.9E-06	0.0E+00	0
60	1.3E-04	7.1E-06	1.4E-04	7.0	1.8E-07	1.4E-06	0.12
90	1.3E-04	8.8E-06	1.4E-04	8.8	3.1E-07	2.9E-06	0.22
120	1.3E-04	1.1E-05	1.4E-04	9.8	2.1E-07	3.6E-06	0.14
150	1.3E-04	1.2E-05	1.4E-04	10.5	6.2E-07	2.5E-06	0.43
180	1.3E-04	1.2E-05	1.4E-04	10.8	4.7E-07	1.3E-06	0.32
210	1.3E-04	1.5E-05	1.4E-04	12.6	1.4E-06	4.1E-06	0.98
240	1.2E-04	1.7E-05	1.4E-04	15.1	2.3E-06	5.8E-06	1.58
270	1.2E-04	2.2E-05	1.4E-04	18.1	2.0E-06	5.4E-06	1.37
300	1.1E-04	2.6E-05	1.4E-04	21.1	1.1E-06	3.6E-06	0.73

Apéndice E. Certificado de participación “X Simposio Colombiano de Catálisis, 27 y 29 de septiembre de 2017. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja – Colombia.”



Apéndice F. Certificado de ponencia “X Simposio Colombiano de Catálisis, 27 y 29 de septiembre de 2017. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja – Colombia”



Apéndice G. Certificado de participación “1er Simposio Colombiano de Fotoquímica y Fotocatálisis, 22 - 24 de agosto de 2017. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá – Colombia”



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, FACULTAD DE CIENCIAS  
SEDE BOGOTÁ

CERTIFICAN QUE

**Angelica Sandoval**

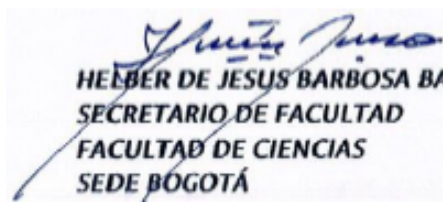
IDENTIFICADO (A) CON C.C. 1090450922

PARTICIPÓ COMO PONENTE EN EL EVENTO

**1er SIMPOSIO COLOMBIANO DE FOTOQUÍMICA Y  
FOTOCATÁLISIS**

REALIZADO DEL 22 DE AGOSTO DE 2017 AL 24 DE AGOSTO DE 2017 EN LA  
CIUDAD DE BOGOTÁ, CON UNA INTENSIDAD DE 20 HORAS.

DADO EN BOGOTÁ, EL 24 DE AGOSTO DE 2017.

  
HEBER DE JESUS BARBOSA BARBOSA  
SECRETARIO DE FACULTAD  
FACULTAD DE CIENCIAS  
SEDE BOGOTÁ

Apéndice H. Certificado de participación “Segundo Colombia U.S. workshop sobre Nanotecnología: caracterización, metrología, manufactura y seguridad, 14 y 15 de febrero de 2017. Universidad de los Andes, Bogotá – Colombia



Departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica  
Dirección de Educación Continuada

This certificate is presented to

## Angélica Stefany Sandoval Miranda

For participating in the poster session of the second Colombia-U.S. Workshop on Nanotechnology in Characterization, Metrology, Manufacturing and Safety, held in Bogota, Colombia. School of Engineering, Universidad de los Andes.

February 14 to 15 2017

Alba Avila  
Chair  
Universidad de los Andes

Diana Betancourt  
Director of Continuing Education  
Universidad de los Andes



Universidad de los Andes | Vigilado Mineducación.  
Reconocimiento como Universidad: Decreto 1297 del 30 de mayo de 1964. Reconocimiento personería jurídica: Resolución 28 del 23 de febrero de 1949 Minjusticia.

Bogotá, D.C. Colombia

5239

Apéndice I. Certificado de participación “La red Nanoandes y la VI escuela internacional Nanoandes, nanomateriales: síntesis y toxicología del 7 - 12 de noviembre de 2016. Cali - Colombia”

Facultad de Ciencias Naturales y Exactas  
28 de septiembre de 2016



UVFCNE20160928004

**Jerffersson Rodríguez Delgado**  
Universidad Industrial de Santander  
rjerffs@gmail.com  
Colombia

Trabajo: Síntesis de nanopartículas de oro soportadas en nanotubos de TiO<sub>2</sub>  
Jerffersson. Rodríguez<sup>1</sup>, Angélica. Sandoval<sup>1</sup>, Diana. Blach<sup>1</sup>, Fernando. Martínez<sup>1\*</sup>

La Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad del Valle ha recibido y aceptado su trabajo –en modalidad póster– para participar en la Sexta Escuela de Nanociencia de la red Nanoandes ([www.nanoandes.org](http://www.nanoandes.org)) a realizarse en Cali, Colombia entre el 7 y el 12 de noviembre de 2016.

Por favor confirme su asistencia a la mayor brevedad posible. Para mayor información y avances sobre la programación, visite nuestro portal de internet.

Walter Torres Hernández, PhD  
Decano, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas y Coordinador de La Escuela Nanoandes  
Cali, CP 760032  
Colombia  
+57-316-757 3729  
[Nanoandes2016@gmail.com](mailto:Nanoandes2016@gmail.com)      [www.nanoandes.org](http://www.nanoandes.org)

---

Universidad del Valle  
Ciudad Universitaria Meléndez Edificio 320  
Teléfono +57-2 331 5203  
Santiago de Cali, CP760032, COLOMBIA

Apéndice J. Certificado de participación “La red Nanoandes y la VI escuela internacional Nanoandes, nanomateriales: síntesis y toxicología del 7 - 12 de noviembre de 2016. Cali - Colombia”



Apéndice K. Certificado de participación “II Congreso Colombiana de Electroquímica y 2° Simposio en nanociencia y nanotecnología, del 4 al 7 de octubre de 2016. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga – Colombia”



II CONGRESO COLOMBIANO DE ELECTROQUÍMICA  
2º SIMPOSIO EN NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA



CM114

## Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro depositadas en nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Jerffersson Rodríguez, Angélica Sandoval, Diana Blach, Fernando Martínez\*

*Universidad Industrial de Santander UIS, Grupo de Investigación en Catálisis CICAT, Bucaramanga, Colombia*

\*[fmartine@uis.edu.co](mailto:fmartine@uis.edu.co)

El objetivo principal de este trabajo es la preparación de catalizadores para la oxidación selectiva de alcoholes, basados en el uso de nanopartículas (NPs) metálicas depositadas en un óxido inorgánico usado como soporte. Las Nanopartículas de oro (AuNPs) fueron sintetizadas mediante el uso de una micela inversa, formada por el dioctilsulfosuccinato de sodio (AOT) (agente surfactante). La reducción del H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O se hizo con NaBH<sub>4</sub>; se observó la banda del plasmon de las AuNPs en 530 nm mediante un análisis UV-Vis (Figura 1) y el tamaño de partícula medido por la técnica DLS fue de 5 a 7 nm. Se usó como soporte nanotubos de TiO<sub>2</sub>, los cuales se prepararon por un método hidrotérmico empleando nanopulvo de óxido de titanio (anatasa) y una solución concentrada de NaOH, secado a 120°C y calcinado a 400°C en atmósfera de aire dinámico, mediante la adsorción de N<sub>2</sub> se determinó un área superficial de aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g. La deposición de las AuNPs sobre los nanotubos de TiO<sub>2</sub> se realizó adicionando la solución de AuNPs al soporte con agitación vigorosa (12000 rpm) y calentando a 70°C durante 2, 4 y 6 horas respectivamente. Finalmente el material se llevó a reflujo con acetona durante 2 horas, se centrifugó y fue secado a 120 °C durante 5 horas. La morfología, propiedades ópticas y ambiente químico de los materiales sintetizados fueron analizados por SEM, espectroscopia de reflectancia difusa, DRX y XPS, respectivamente.

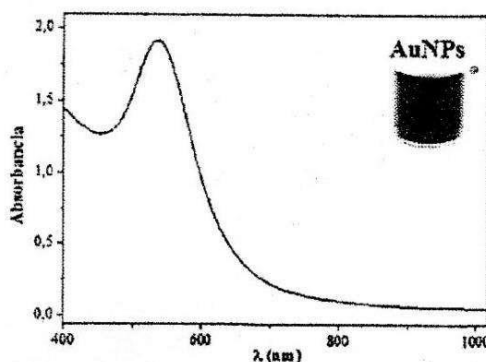


Fig. 1. Espectro de AuNPs sintetizadas en el sistema micelar: Agua/AOT/Isooctano 0,1 M y W<sub>0</sub>= 5, estabilizadas con ácido fólico.

Apéndice L. Certificado de participación “II Congreso Colombiana de Electroquímica y 2° Simposio en nanociencia y nanotecnología, del 4 al 7 de octubre de 2016. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga – Colombia”



Apéndice M. Carta de certificación por el primer puesto en la red Nanoandes y la VI escuela internacional Nanoandes, nanomateriales: síntesis y toxicología del 7 - 12 de noviembre de 2016. Universidad del Valle, Cali - Colombia.

Facultad de Ciencias Naturales y Exactas

15 de noviembre de 2016



UVFCNE20161115002

Estudiante

Angélica Stefany Sandoval Miranda

anyelica\_92@hotmail.com

Universidad Industrial de Santander

Colombia

Trabajo: Modificación del tamaño y la estabilidad de nanopartículas de oro empleando micelas inversas (nanoreactores) como medios de reacción.

Autores: Angélica Sandoval, Diana Blach y Fernando Martínez

Apreciada estudiante:

Nuestro panel de evaluadores internacionales determinó que su póster fue el mejor entre 86 presentados en la Sexta Escuela de Nanociencia de la red Nanoandes ([www.nanoandes.org](http://www.nanoandes.org)). El premio de 150 Euros que le fue entregado personalmente es una contribución del Programa de Cooperación Regional de Francia, uno de los patrocinadores de la Escuela.

Solicitamos que, vía email, nos envíe una carta, firmada por usted y su director, con logo institucional, indicando que recibió el premio.

Felicitaciones,

Walter Torres Hernández, PhD

Decano, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas y Coordinador de La Escuela Nanoandes

Cali, CP 760032

Colombia

[Nanoandes2016@email.com](mailto:Nanoandes2016@email.com)

[www.nanoandes.org](http://www.nanoandes.org)

---

Universidad del Valle  
Ciudad Universitaria Meléndez Edificio 320  
Teléfono +57-2 331 5203  
Santiago de Cali, CP760032, COLOMBIA