

**Oxidación del Glicerol Mediada por Plasmón Superficial de Nanopartículas de Oro
Depositadas sobre Óxido de Titanio**

Jane Angélica Neira Dulcey

Trabajo de Grado para Optar el título de Química

Director

Fernando Martínez Ortega

Químico, MSc Química, Docteur en Chimie

Codirectora

Diana Blach Vargas

Química, Doc. En Ciencias Químicas, PhD

Universidad Industrial de Santander

Facultad De Ciencias

Escuela De Química

Bucaramanga

2019

**A Dios, al Universo y a Cada Uno de Ustedes por el
Apoyo Incondicional en la Culminación de la Tesis.**

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander por haberme aceptado y abierto las puertas de su seno científico para poder estudiar lo que tanto me apasiona, así como también a los docentes que me brindaron sus conocimientos y apoyo durante toda la carrera.

A mi director Fernando Martínez y a mi co-directora Diana Blach por su paciencia, apoyo, conocimientos y experiencias científicas durante la investigación.

Al parque tecnológico Guatiguará, al Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, y al Laboratorio de Bioquímica Molecular, por acogerme y brindarme la oportunidad de realizar el proyecto en sus instalaciones.

A los grupos de investigación CICAT, GIFTEX, al Laboratorio Instrumental de Análisis Químico, al Laboratorio de Bioquímica Molecular y al Laboratorio en Ciencia de Superficies por sus servicios prestados gratuitamente.

A mi Familia, Colegas y Personas Especiales por la compañía, apoyo, por enseñarme y fortalecer mis conocimientos y experiencias tanto científicas como para la vida.

Y para finalizar, a toda la Comunidad UIS que hicieron su aporte para que pudiera culminar mis estudios de Química.

Contenido

	Pág.
Introducción	20
1. Planteamiento del Problema	21
2. Justificación	23
3. Objetivos.....	25
3.1 Objetivo General.....	25
3.2 Objetivos Específicos.....	25
4. Marco Teórico.....	26
4.1 Conceptos.....	26
4.1.1 Síntesis de Nanopartículas de Oro por Micelas Inversas.....	26
4.1.2 Fotocatálisis.	27
4.1.3 Fotocatálisis Plasmónica.....	30
4.1.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).	31
4.1.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	31
4.1.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	32
4.1.7 Dispersión Dinámica de Luz (DLS).	32
4.1.8 Fisisorción de Nitrógeno.....	32
4.1.9 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa.	33
4.2 Antecedentes Históricos.....	33

4.2.1 El Oro en Catálisis.	33
4.2.2 Generación y Detección de Especies Reactivas de Oxígeno en Fotocatálisis.	34
4.2.3 Oxidación del Glicerol.	35
5. Metodología	37
5.1 Reactivos.....	38
5.2 Preparación del Catalizador	39
5.2.1. Síntesis de Nanopartículas de Oro.	39
5.2.2 Deposición de las AuNPs sobre el Soporte de TiO ₂	41
5.2.3 Remoción del Agente Surfactante.	42
5.3 Caracterización de AuNPs y AuNPs/TiO ₂	42
5.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible.	42
5.3.2 Dispersión Dinámica de Luz.....	43
5.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	43
5.3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	43
5.3.5 Fisisorción de Nitrógeno.....	43
5.3.6 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa.	44
5.4 Monitoreo de Reacciones de Oxidación.	45
5.5 Reacciones de Oxidación del Glicerol.....	45
5.5.1 Determinación de las Condiciones óptimas de reacción.....	45
5.5.2 Blancos de Reacción.....	46
5.5.3 Reacción con los catalizadores: AuNPs/NPTiO ₂ y AuNPs/NTsTiO ₂	47
5.6 Recuperación del Catalizador.	48
5.7 Identificación del Producto de Reacción en la Oxidación de Glicerol.	48

6. Resultados y Discusión.....	49
6.1 Caracterización de las Nanopartículas de Oro	49
6.1.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible.	49
6.1.2 Dispersión Dinámica de Luz.....	51
6.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	53
6.2. Caracterización del catalizador AuNPs/TiO ₂	54
6.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	54
6.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	57
6.2.3 Fisisorción de Nitrógeno.....	59
6.2.4 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa.	62
6.3. Monitoreo de la reacción de oxidación.....	66
6.3.1 Curva de calibración del glicerol.	66
6.4. Oxidación catalítica del glicerol.	68
6.4.1 Condiciones óptimas de reacción.....	68
6.4.2 Efecto de la luz irradiada.	69
6.4.3 Variación del tiempo de oxidación.	71
6.4.4 Blancos de Reacción.....	73
6.4.5 Reacción con los nanocatalizadores AuNPs/NPTiO ₂ y AuNPs/NTsTiO ₂	74
6.4.6 Reacción en ausencia y con presencia de oxígeno.....	75
6.5 Selectividad de las reacciones de oxidación del glicerol.	77
6.6 Esquema de la foto-oxidación catalítica del glicerol.	78
7. Conclusiones	79
8. Recomendaciones	80

9. Divulgación de Resultados	81
Referencias Bibliográficas	82
Apéndices.....	87

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Representación gráfica de una Micela Inversa.	26
<i>Figura 2.</i> Representación del proceso de síntesis de AuNPs empleando micelas inversas.....	27
<i>Figura 3.</i> Procesos que tienen lugar en partícula de semiconductor cuando es excitada con luz de λ superior al band gap, generando un par electrón-hueco. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones, A; (2) Migración del hueco y oxidación del dador de electrones, D; (3) y (4) Procesos de recombinación.	29
<i>Figura 4.</i> Mecanismo propuesto para la oxidación aeróbica conducida por luz por partículas de oro soportadas en partículas semiconductoras..	31
<i>Figura 5.</i> Especies reactivas de oxígeno generadas en la reducción fotocatalítica y pasos de oxidación de oxígeno y agua.....	35
<i>Figura 6.</i> Productos de la oxidación del Glicerol.	36
<i>Figura 7.</i> Metodología general del proyecto de investigación.	38
<i>Figura 8.</i> Procedimiento para la síntesis de AuNPs.	41
<i>Figura 9.</i> Procedimiento para la impregnación de AuNPs en el soporte de TiO ₂	38
<i>Figura 10.</i> Procedimiento para la remoción del agente surfactante.	38
<i>Figura 11.</i> Equipos de caracterización para: (A) AuNPs. (B) Soporte y AuNPs/TiO ₂	44
<i>Figura 12.</i> Procedimiento para las reacciones de foto-oxidación del glicerol.	47
<i>Figura 13.</i> Metodología para la identificación del producto de oxidación.....	49

<i>Figura 14.</i> Espectro del plasmón superficial para AuNPs sintetizadas en micelas inversas de: (A) AOT/Ciclohexano, AOT/Tolueno, AOT/Ciclohexeno y AOT-NP9/Ciclohexano con [AOT] =0,1 M; [HAuCl ₄] =0,1 M; [N ₂ H ₄] =0, 75 M Y [cisteína] = 0,06 M (B) AOT/Ciclohexano con variación en [HAuCl ₄] = 0,14 M.	50
<i>Figura 15.</i> Coloración de los sistemas micelares: (A) AOT/Ciclohexano. (B) AOT/Tolueno. (C) AOT/Ciclohexeno. (D) AOT-NP9/Ciclohexano. (E) AOT/Ciclohexano con HAuCl ₄ = 0,14 M.	49
<i>Figura 16.</i> Micrografía y distribución de tamaños según el diámetro de las AuNPs obtenido por TEM para los sistemas: (A)AOT/Ciclohexano y (B)AOT-NP9/Ciclohexano.	53
<i>Figura 17.</i> Micrografías TEM y distribución del tamaño de AuNPs/NPTiO ₂ : (A) secado a 60 °C por 3h. (B) secado a 60 °C por 3 h y calcinado a 300°C por 2 h.....	55
<i>Figura 18.</i> Micrografías TEM y distribución del tamaño de AuNPs/NTsTiO ₂ : (A) secado a 60 °C por 3h. (B) secado a 60 °C por 3 h y calcinado a 300°C por 2 h.....	56
<i>Figura 19.</i> Espectro general XPS de AuNPs/NPTiO ₂ , secado a 60°C por 3h.....	57
<i>Figura 20.</i> Ampliación del espectro general de XPS en la zona correspondiente al oro.	58
<i>Figura 21.</i> Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ : (A)NPTiO ₂ , (B)NTsTiO ₂ , (C)AuNPs/NPTiO ₂ , (D)AuNPs/NTsTiO ₂	58
<i>Figura 22.</i> Distribución de tamaños de poro: (A)NPTiO ₂ , (B)NTsTiO ₂ , (C)AuNPs/NPTiO ₂ , (D)AuNPs/NTsTiO ₂	59
<i>Figura 23.</i> Espectros de Reflectancia Difusa en función de la longitud de onda para: NPTiO ₂ (rojo) y AuNPs/NPTiO ₂ (naranja).....	63
<i>Figura 24.</i> Espectros de Absorbancia en función de la longitud de onda para: NPTiO ₂ (rojo) y AuNPs/NPTiO ₂ (naranja).....	64

<i>Figura 25. Función de Kubelka y Munk vs la energía del fotón: NPTiO₂(rojo) y AuNPs/NPTiO₂(naranja).....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 26. Función de Kubelka y Munk vs la energía del fotón: NTsTiO₂ (Verde oscuro) y AuNPs/NTsTiO₂ (Verde claro).....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 27. Curva de calibración del glicerol.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 28. Evaluación de la concentración de glicerol: (A) 25,6 mM, (B) 40 mM, (C) 60mMy (D) 100 mM.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 29. Efecto de la luz irradiada: (A) 380 nm (10 mW), (B) 450 nm (10 mW) y (C)530 nm (100mW).....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 30. Efecto del tiempo de reacción: (A) 3 h, (B) 6 h y (C)12 h.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 31. Variación del porcentaje de conversión de glicerol en blancos de reacción.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 32. Efecto del área superficial del catalizador en la reacción.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 33. Oxidación del glicerol con AuNPs/NPTiO₂ en presencia de N₂ durante3 horas seguido de 3 h con atmósfera de O₂.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 34. Esquema de la foto-oxidación catalítica del glicerol.....</i>	<i>79</i>

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Oxidación catalítica del Glicerol a 50°C.</i>	37
Tabla 2. <i>Valores del plasmón superficial, diámetro hidrodinámico (DLS) y color de los diferentes sistemas micelares preparados.</i>	48
Tabla 3. <i>Semicuantificación por XPS del sólido AuNPs/NPTiO₂, secado a 60°C por 3h.</i>	59
Tabla 4. <i>Propiedades texturales obtenidas en los catalizadores por Fisisorción Nitrógeno.</i>	59
Tabla 5. <i>Curva de Calibración para el glicerol.</i>	67
Tabla 6. <i>Identificación de los productos de reacción a 380, 450 y 530 nm con AuNPs/TiO₂.</i>	67
Tabla 7. <i>Identificación del producto de reacción a 3, 6 y 12 horas con AuNPs/NPTiO₂.</i>	69
Tabla 8. <i>Identificación del producto de reacción a 6 h con AuNPs/TiO₂ y AuNPs/NTsTiO₂.</i>	75
Tabla 9. <i>Foto-oxidación catalítica del Glicerol a 22°C.</i>	77

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Micrografías TEM de nanotubos de TiO ₂ y AuNPs/Nanotubos de TiO ₂	87
Apéndice B. Cromatogramas de la curva de calibración del glicerol por el método del estándar interno, medido en un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC).	88
Apéndice C. Tabla general de las condiciones óptimas de reacción.	90
Apéndice D. Tabla general de los blancos de reacción.	91
Apéndice E. Tabla general de los nanocatalizadores AuNPs/NPTiO ₂ y AuNPs/NTsTiO ₂ en la conversión del glicerol.	92
Apéndice F. Cromatogramas obtenidos por GC-MS para la identificación de los productos de foto-oxidación del glicerol con diferente luz de irradiación.	93
Apéndice G. Cromatogramas obtenidos por GC-MS para la identificación de los productos de foto-oxidación del glicerol a 3,6 y 12 h de irradiación con láser de $\lambda= 530$ nm.	95
Apéndice H. Cromatograma obtenidos por GC-MS para la identificación de los productos de foto-oxidación del glicerol durante 6 h de irradiación, con un láser de $\lambda= 530$ nm (potencia de 100 mW), usando como catalizador AuNPs/Nanotubos de TiO ₂	97
Apéndice I. Espectros de masas para la identificación de los productos de foto-oxidación del glicerol durante 12 horas de reacción.	98
Apéndice J. Certificado de participación “Semana Internacional de la Ciencia: Retos del Siglo XXI. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga – Colombia”	103

Apéndice K. Certificado de participación “II Congreso de Química del Caribe (II CQC).

Universidad del Atlántico-sede norte, Barranquilla-Colombia” 104

Glosario

A.G: Ácido glicérico

A.H: Ácido β -hidroxipirúvico.

AOT: 1, 4 – bis- (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio

AuNPs: Nanopartículas de Oro

BG: Band gap (Anchura de banda prohibida)

BC: Banda de conducción

BV: Banda de valencia

CICAT: Centro de Investigaciones en Catálisis

d_{Ap} : Diámetro Hidrodinámico Aparente

DLS: Dispersión Dinámica de Luz

DHA: Dihidroxiacetona

Gly: Glicerol

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

HPA: Ácido hidroxipirúvico

HPLC: Cromatografía Líquida de Alta Resolución

MI: Micela Inversa

NPs: Nanopartículas

NPTiO₂: Nanopolvo de dióxido de titanio

NTsTiO₂: Nanotubos de dióxido de titanio

O/W: Aceite en Agua

OA: Ácido oxálico

OMA: Ácido meso-oxálico

PdI: Índice de Polidispersión

SPR: Resonancia del plasmón superficial

St: Solvente

Sln: Solución

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión

TiO₂: Dióxido de titanio

TQ: Triple cuadrupolo

t_r: Tiempo de retención en minutos.

UV–VIS: Ultravioleta – Visible

W_o: Relación molar de Agua y Surfactante ($[Agua]/[Surfactante]$)

W/O: Agua en aceite

XPS: Espectroscopia de Fotelectrónica de Rayos X

Resumen

TÍTULO: OXIDACIÓN DEL GLICEROL MEDIADA POR PLASMÓN SUPERFICIAL DE NANOPARTÍCULAS DE ORO DEPOSITADAS SOBRE ÓXIDO DE TITANIO*

AUTOR: JANE ANGÉLICA NEIRA DULCEY**

PALABRAS CLAVES: FOTOCATÁLISIS, MICELA INVERSA, NANOPARTÍCULAS DE ORO, OXIDACIÓN DEL GLICEROL.

DESCRIPCIÓN:

El desarrollo de catalizadores empleando nanopartículas metálicas que modifican la actividad, área superficial y selectividad de la reacción, ha permitido el auge de la nanocatálisis y su aplicación en la oxidación catalítica, un ejemplo de ello es la oxidación del glicerol la cual es de considerable interés tanto en el entorno científico como industrial. En este trabajo se describe un método alternativo para la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) con tamaño de partícula menor a 4 nm, usando nanoreactores formados por micelas inversas de 1, 4 – bis- (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) que permiten el control del tamaño y forma en preparación de nanopartículas (NPs), las cuales son dispersadas homogéneamente (1% en peso) sobre el soporte de TiO₂ (nanopolvo y nanotubos). Una solución acuosa 40 mM de glicerol se irradió con luz láser visible ($\lambda=530$ nm) en presencia de AuNPs/TiO₂ y O₂ como agente oxidante a 22°C, monitoreada durante 6 horas de reacción por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). Se observó una conversión de glicerol del 35 % y 48% con AuNPs/Nanopolvo y AuNPs/Nanotubos respectivamente; el producto fue identificado mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS), con una selectividad en el ácido hidroxipirúvico mayor al 90 %. Los resultados observados permiten el estudio de la foto-oxidación del glicerol con AuNPs soportadas como un procedimiento catalítico alterno.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Docteur en Chimie. Codirectora: Diana Blach Vargas. PhD en Química

Abstract

TITLE: OXIDATION OF GLYCEROL MEDIATED BY SURFACE PLASMON OF GOLD NANOPARTICLES DEPOSITED ON TITANIUM OXIDE*

AUTHOR: JANE ANGÉLICA NEIRA DULCEY**

KEYWORDS: GOLD NANOPARTICLES, OXIDATION OF GLYCEROL, PHOTOCATALYSIS, REVERSE MICELLE.

DESCRIPTION:

The development of nanocatalysts using metallic nanoparticles which modify the activity surface area and selectivity of the reaction, has allowed the rise of nanocatalysis and its application in catalytic oxidation, an example is the oxidation of glycerol which is of considerable interest in both the scientific and industrial environment. This investigation describes an alternative method for gold nanoparticles (AuNPs) synthesis with particle diameter less than 4nm, the synthesis using nanoreactors formed by reverse micelles of 1,4-bis- (2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium (AOT) favors the preparation of the nanoparticles (NPs) with a controlled size and shape, which are dispersed homogeneously (1% by weight) on the TiO₂ support (nanopowder and nanotubes) to obtain the nanocatalyst. For the reaction an aqueous solution of glycerol (40 mM) was irradiated with visible laser light ($\lambda = 530$ nm) in the presence of AuNPs/TiO₂ and O₂ as an oxidizing agent at 22 ° C, monitored for 6 hours of reaction by High Resolution Liquid Chromatography (HPLC). A glycerol conversion of 35% and 48% was observed with AuNPs/Nanopowder and AuNPs/Nanotubes respectively; the product was identified by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS), with a selectivity in hydroxypyruvic acid greater than 90%. The observed results allow the study of photo-oxidation of glycerol with AuNPs as an alternative catalytic process.

* Working grade

** Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Fernando Martínez Ortega. Doctor in chemistry. Codirector: Diana Blach Vargas. PhD in chemistry

Introducción

En las últimas décadas la síntesis de nanomateriales ha sido una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. Según Chau, Wu & Yen (2007) la cualidad más importante de estos nanomateriales es el desarrollo de propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas dependientes del tamaño, donde los efectos cuánticos dominan el comportamiento de la materia. Además, la alta relación superficie/volumen, le concede una cantidad considerable de sitios activos por unidad de área, aumentando su reactividad en comparación con el mismo material a escala macroscópica, por lo que se considera que se obtiene un nuevo material (Berlanga, 2013).

En consecuencia de lo anterior, un tipo de nanomaterial que ha sido ampliamente utilizado en catálisis heterogénea son las nanopartículas de oro (AuNPs), las cuales modifican la actividad y selectividad de la reacción permitiendo su aplicación en diversas reacciones (Schünemann, Dodekatos & Tüysüz, 2015). Por otro lado, Nosaka & Nosaka (2017) indican que cuando el semiconductor TiO_2 es irradiado con la energía adecuada se presenta la transferencia del electrón desde la banda de valencia a la de conducción, formando el par e^-/h^+ superficial, el cual en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y dependiendo del potencial redox de cada adsorbato, se produce una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras, mientras que el foto-hueco positivo es transferido a una molécula donadora para la formación de especies reactivas, estas especies reactivas reaccionan para formar los intermedios y productos finales. Para el caso de las AuNPs depositadas sobre el TiO_2 , la absorción de fotones de

la oscilación colectiva del plasmón superficial de las AuNPs favorece la transferencia de electrones a la banda de conducción del TiO_2 .

Según estudios realizados por Rivera, Ferri & Marega (2012) para que se dé una mayor formación de las especies de oxígeno reactivas (ROS) y facilite la oxidación por medio de este mecanismo, el tamaño óptimo de nanopartícula debe ser menor a 4 nm.

En este sentido, el uso del plasmón superficial de AuNPs con tamaños menores a 4 nm soportadas sobre TiO_2 y O_2 como agente oxidante, podrían permitir la oxidación selectiva del glicerol, obteniendo productos de mayor valor agregado, ya que el glicerol es considerado como un desecho en la industria del biodiesel (Fedepalma, 2008). En este sentido, este trabajo propone el empleo de micelas inversas para la síntesis de nanopartículas de oro ya que esta metodología permite el control del tamaño de las NPs y son una alternativa eficiente para lograr una mayor dispersión de las nanopartículas en la superficie del dióxido de titanio.

1. Planteamiento del Problema

La futura escasez de combustibles fósiles ha dado lugar a interés por fuentes alternativas de energía como la producción de biodiésel por transesterificación de aceite vegetal. En el 2016 según la Federación Nacional de Biocombustible de Colombia, la capacidad de producción de biodiesel fue de 921.000 toneladas/año, donde por cada 1000 kg de biodiésel se producen aproximadamente 100 kg de glicerol. Es decir, la producción de biodiesel podría generar 92.100 toneladas/año de glicerol a partir de aceite de palma. (Fedepalma, 2008).

De acuerdo con los datos presentados por la Federación Nacional de Biodiesel, en los últimos nueve años el glicerol ha tenido una demanda creciente en el país con incremento del consumo y de las importaciones, pero no es suficiente para igualar la sobreoferta de glicerol derivado de la producción de biocombustibles. En el mes de Agosto del 2017 el precio del biocombustible fue de 9989,22 pesos/gal, superior al del diésel que es de 7493,56 pesos/gal. Esta diferencia de precios es un indicativo de que la producción de biodiesel es rentable cuando se usan y se transforman los coproductos. Se puede producir biodiésel a un costo razonable mediante el aprovechamiento del glicerol, ya sea a partir de la fermentación, la oxidación catalítica o la esterificación selectiva, para la producción de derivados con otras aplicaciones como detergentes, aditivos alimentarios, productos cosméticos y lubricantes. (Fedepalma, 2008).

De lo anterior, han surgido diversos métodos para la oxidación del glicerol empleando metales como catalizadores heterogéneos y oxígeno molecular (o aire) como oxidante. Beltrame y Sepúlveda (2013) observaron conversiones de glicerol del 20% y como productos la dihidroxiacetona (60%) y ácido glicérico (40%), con una marcada disminución del rendimiento, llegando al 2-3%, debido a la sobre oxidación de la dihidroxiacetona y ácido glicérico en productos gaseosos tales como CO; CO₂ y formaldehído.

Por otro lado, la conversión de glicerol por síntesis orgánica conlleva a la generación de contaminantes para el medio ambiente, además que su síntesis es muy lenta y sus costos elevados. Una alternativa que parecería viable es la oxidación del glicerol por biocatálisis, este método resulta ser muy selectivo, con porcentajes de rendimientos del 91% a concentraciones bajas de glicerol, pero según DE Ávila, Realpe, Duran, Acevedo y Bonfante (2016) para concentraciones altas (>100 g/L) presenta problemas de inhibición en el crecimiento microbiano por sustrato y producto, presentando rendimientos < 79 %.

Finalmente, en la fotocatalisis convencional, los fotones proporcionados por una fuente de luz (sol) se utilizan para reacciones orgánicas, en interfaces heterogéneas, pero presenta inconvenientes como: mala adsorción de luz visible, baja eficiencia cuántica, es decir, el par electrón–hueco generado en el semiconductor se disipa principalmente como calor, resultado de la recombinación y la baja selectividad en reacciones de oxidación, debido a los altos potenciales de oxidación de la mayoría de semiconductores (Schünemann et al., 2015).

Una alternativa que se ha venido investigando es soportar nanopartículas metálicas de modo que el plasmón superficial de las nanopartículas pueda ser usado para favorecer la transformación catalítica de sustratos orgánicos, usando los electrones generados en la superficie de la NPs por efecto de la absorción de radiación visible.

2. Justificación

La fotocatalisis plasmónica directa (DPP), es un sistema atractivo integrado donde las NPs pueden actuar como absorbente de luz visible así como de sitio activo para la reacción química. En el caso de un fotocatalizador heterogéneo tipo semiconductor, como el TiO_2 tiene como ventaja una alta eficiencia intrínseca bajo irradiación, a una longitud de onda adecuada; adicionalmente, gran abundancia de este material, alta estabilidad y baja toxicidad (Christoforidis & Fornasiero, 2017). Los semiconductores tienen una estructura de bandas que permite generar estados excitados, generados por el campo eléctrico de la luz, que promueven electrones a capas desocupadas (banda conducción). Estos estados, a su vez, favorecen la formación de otras especies altamente reactivas,

las cuales, pueden desencadenar reacciones químicas, que permiten la degradación de contaminantes, formación de productos de interés, generación de hidrógeno, reacciones de reducción-oxidación, deshidrogenación, etc (Sánchez, Gómez y Corvillo, 2014).

Según Schünemann y colaboradores (2015), el decaimiento de los plasmones de superficie por vía no radiactiva deja el metal nanoparticulado en un estado excitado, lo cual reduce la barrera de activación de ciertas etapas elementales, acelera la velocidad y abre otras vías de reacción que no son posibles con solo energía térmica.

Recordemos que el 45% de energía que proviene de luz solar está dentro del rango visible y solo 4% en el rango del UV, de esta manera la mejora en la fotorrespuesta del TiO_2 en la zona del visible provocaría un gran incremento en la eficiencia bajo luz solar. Sin embargo, el problema del TiO_2 es su valor de band gap (BG), ya que este es muy ancho (3.2eV), lo que significa que solamente los fotones que tienen una energía superior a la región del UV pueden activarlo. Atendiendo a estas consideraciones, una manera de aumentar la eficiencia del semiconductor con radiación visible, sería disminuyendo su BG mediante su interacción con NPs metálicas depositadas en el semiconductor (Daniel & Astruc, 2004).

Se ha propuesto que las nanopartículas de oro soportadas sobre TiO_2 juegan un rol de co-catalizador en la reacción, introduciendo los efectos derivados al tener una banda de resonancia de plasmón en la región del visible (500-550nm), ya que permite un material activo en el visible (Qiu & Wei, 2014); además éstos soportes cuentan con propiedades deseables tales como el confinamiento eficiente de los poros de las NPs metálicas, alta área de superficie activa con la disminución del tamaño de las NPs, eficiencia y rentabilidad (Schünemann et al., 2015).

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Estudiar la fotooxidación plasmónica del glicerol con AuNPs/TiO₂ usando como agente oxidante el oxígeno molecular.

3.2 Objetivos Específicos

- Establecer los parámetros específicos para sintetizar nanopartículas de oro con tamaños menores de 4 nm empleando micelas inversas como medios de reacción.
- Determinar las condiciones de temperatura y agitación para la deposición homogénea de AuNPs sobre el soporte de TiO₂.
- Caracterizar las nanopartículas de oro formadas y el nanocatalizador, mediante técnicas espectroscópicas, microscópicas y de dispersión.
- Evaluar la actividad del sistema catalítico AuNPs/TiO₂ en la oxidación selectiva del glicerol por fotocatalisis plasmónica usando O₂.

4. Marco Teórico

4.1 Conceptos

4.1.1 Síntesis de Nanopartículas de Oro por Micelas Inversas Es una técnica que permite sintetizar nanopartículas (NPs) con una distribución de tamaño estrecha, homogénea y monodispersa, además el tamaño puede ser fácilmente controlado mediante la variación de la composición de la nanoemulsión. Otra ventaja es la posibilidad de obtener NPs a temperatura ambiente que posteriormente se pueden remover del medio de síntesis prácticamente sin alterar su tamaño (Eastoe, Hollamby & Hudson, 2006). Las micelas inversas son sistemas organizados formados por el autoensamble de moléculas de surfactante en un medio apolar, donde la cola hidrofóbica (cadenas de hidrocarburos) se encuentran en contacto con el medio dispersante y los grupos hidrofílicos (cabezas polares) se encuentran confinados en el interior de la estructura (Bagwe & Khilar, 2000).

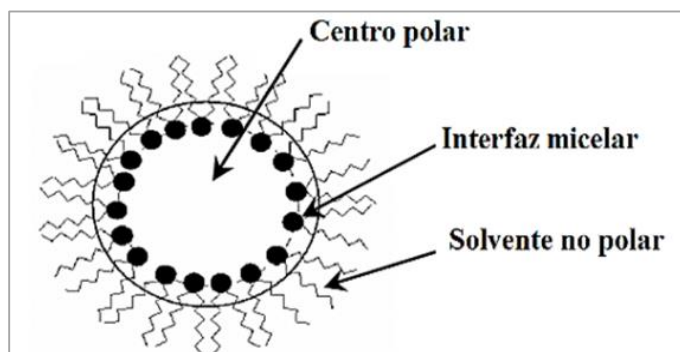


Figura 1. Representación gráfica de una Micela Inversa.

Algunas de las variables de control para las micelas inversas son la estructura del surfactante, tipo de solvente apolar, relación molar entre el agua encapsulada y surfactante ($W_o = [H_2O] / [Surfactante]$), concentración de los reactivos, entre otros (Sharma, Yadav, Chowdhury & Ganguli, 2015). La síntesis de NPs por micelas inversas se realiza mezclando dos soluciones micelares cada una de las cuales contiene los precursores de síntesis. En una de las soluciones micelares se adiciona la sal del metal solubilizada en agua y en la otra el agente reductor también solubilizado en agua (Figura 2). El mecanismo propuesto para la formación de NPs en micelas inversas, involucra etapas de: coalescencia de los núcleos acuosos de las micelas colindantes, intercambio de material (reacción química entre los componentes en fase acuosa), nucleación, crecimiento intramicelar de las NPs metálicas y fisión o separación de las micelas (Eastoe et al., 2006).

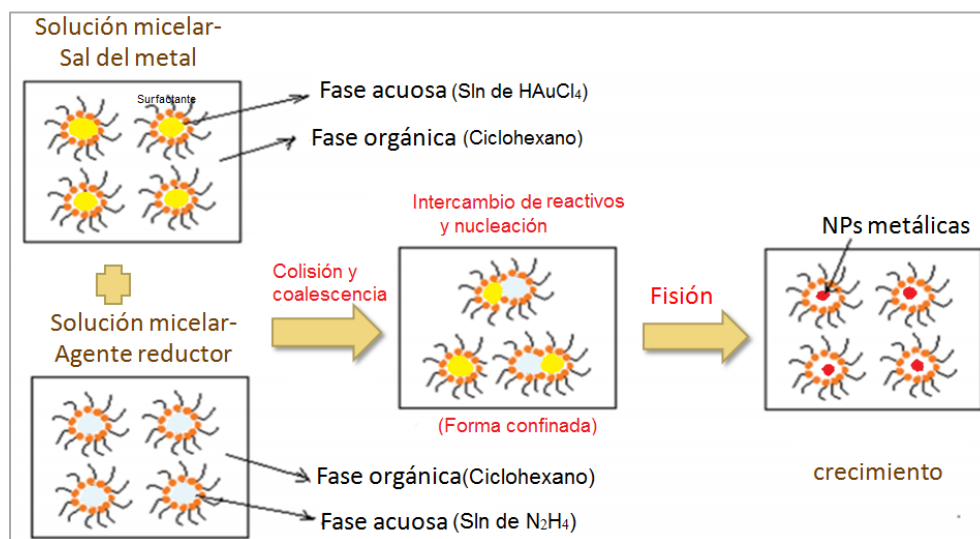


Figura 2. Representación del proceso de síntesis de AuNPs empleando micelas inversas.

4.1.2 Fotocatálisis. Término definido por la IUPAC como “la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético”. La radiación incidente

pertenece preferiblemente a la región visible, y actúa solamente como activador de la reacción y no como catalizador, pues se consume en el proceso (Fujishima & Honda, 1972). El material que se utiliza como fotocatalizador heterogéneo es un semiconductor, el cual tiene una estructura de bandas que permite generar estados excitados al promover electrones de la capa de valencia a la capa de conducción y entonces se dice que se genera una vacante electrónica en la banda de valencia denominada “hueco” (h^+_{BV}). Los huecos pueden reaccionar con el agua o grupos hidroxilo, formando radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, capaces de oxidar la materia orgánica para formar radicales y posteriormente los radicales hidroxilos son capaces de atacar consecutivamente a la materia orgánica adsorbida en el catalizador hasta transformarla en CO_2 y H_2O . Los electrones en la banda de conducción (e^-_{BC}) suelen reaccionar con el oxígeno disuelto para formar el radical superóxido (López, D, Lozada, W, Blanco, S, Durán, G, Madriz, L, & et al, 2011).

La capacidad de un semiconductor para llevar a cabo la transferencia de un electrón (reductor) o un hueco (oxidante) fotogenerado a una molécula adsorbida está controlada por la posición de la banda de energía del semiconductor y el potencial redox del adsorbato. El nivel de energía inferior de la banda de conducción corresponde con el potencial de reducción de los electrones fotogenerados, mientras que el nivel de energía superior de la banda de valencia determina la capacidad de oxidación de los huecos. Desde un punto de vista termodinámico, una especie puede ser fotocatalíticamente reducida si su potencial redox está por debajo del potencial de los electrones fotogenerados en la banda de conducción, u oxidada si tiene un potencial redox por encima del que presenta el hueco generado (Martínez et al., 2007). En la figura 3 se observa la representación de los procesos en una partícula de semiconductor cuando es excitada con luz de longitud de onda superior al band gap.

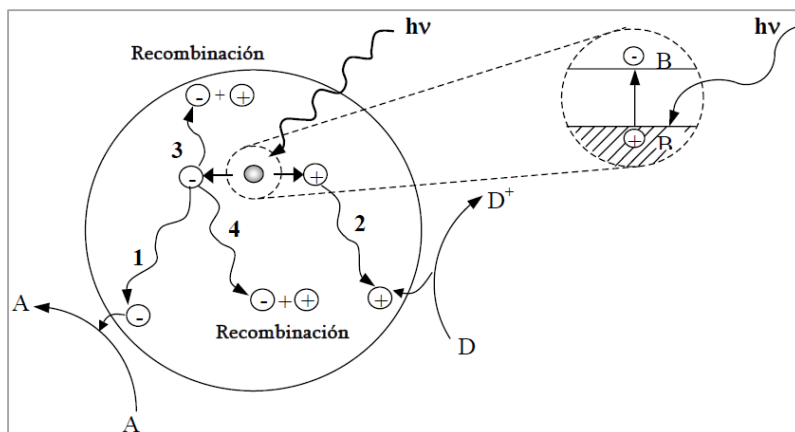


Figura 3. Procesos que tienen lugar en partícula de semiconductor cuando es excitada con luz de λ superior al band gap, generando un par electrón-hueco. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones, A; (2) Migración del hueco y oxidación del dador de electrones, D; (3) y (4) Procesos de recombinación. Adaptado de Adán (2008).

Los mecanismos de reacción implican la intervención de especies intermedias procedentes de la transformación parcial de los reactivos. Puesto que se trata de reacciones que ocurren en la interfase sólido-líquido, en la cinética global del proceso participarán las etapas típicas involucradas en un sistema heterogéneo: transporte de reactivos desde el seno del fluido a la superficie del catalizador y adsorción de los reactivos en el catalizador, reacción en la fase adsorbida, que implica formación de enlaces químicos con la superficie del catalizador e intermediarios y finalmente la desorción de productos hacia la fase fluida. El principio que gobierna la eficiencia de la reacción es la minimización de la recombinación de los pares e-/h+ y la potenciación de la separación de los mismos a través de la interfase sólido-líquido, siendo su fuerza impulsora la diferencia entre el potencial redox de las especies adsorbidas y el correspondiente a los niveles energéticos en los que se sitúan los pares e-/h+ generados en el semiconductor (Herrmann, 1999).

De acuerdo con Herrmann (1999), existe en tres polimorfos distintos del semiconductor TiO_2 : anatasa, rutilo y brookita, de los cuales el rutilo es la forma más estable. En todas sus formas, el átomo de titanio (Ti^{4+}) se encuentra coordinado con seis átomos de oxígeno (O_2^-), formando un octaedro TiO_6 . En la anatasa los octaedros comparten esquinas/vértices, formando una estructura tetragonal con una energía fotónica de 3,2 eV, en el rutilo su estructura es tetragonal, la coordinación de los cationes es 6 y se halla situado en el centro de un octaedro cuyos vértices están ocupados por los aniones, con energía fotónica de 3,0 eV, finalmente la brookita, con una estructura ortorrómbica y una energía fotónica de 3,2 eV. El más utilizado en fotocatalisis es el TiO_2 en forma anatasa, este semiconductor presenta alta eficiencia bajo irradiación ultravioleta ($h < 380 \text{ nm}$), pero su inconveniente es la falta de fotorrespuesta bajo radiación visible.

4.1.3 Fotocatalisis Plasmónica. Su característica más sobresaliente, el plasmón de resonancia superficial, que se genera en la superficie del metal, cuando se hace incidir un haz de luz con una longitud de onda característica, cuyo campo electromagnético provoca que los electrones libres en las NPs de metal sean excitados, provocando que los electrones se polaricen a un lado u otro de la superficie (Qiu & Wei, 2014). De este modo, los electrones libres en la banda de conducción oscilan colectiva y coherentemente en resonancia con la frecuencia del campo electromagnético de la luz incidente, lo cual causa un oscilador dipolar como se ilustra en la figura 4. De modo que, al hacer incidir luz se generan electrones en la banda de conducción del semiconductor, los cuales se sincronizan con los electrones del plasmón incrementando la actividad de los procesos de oxidación y reducción, reforzada por la generación de huecos en la banda de valencia (Tsukamoto et al., 2012). Este hecho ha permitido usar O_2 como agente oxidante, dado que la superficie metálica permite la formación de especies oxidantes que median el proceso de oxidación.

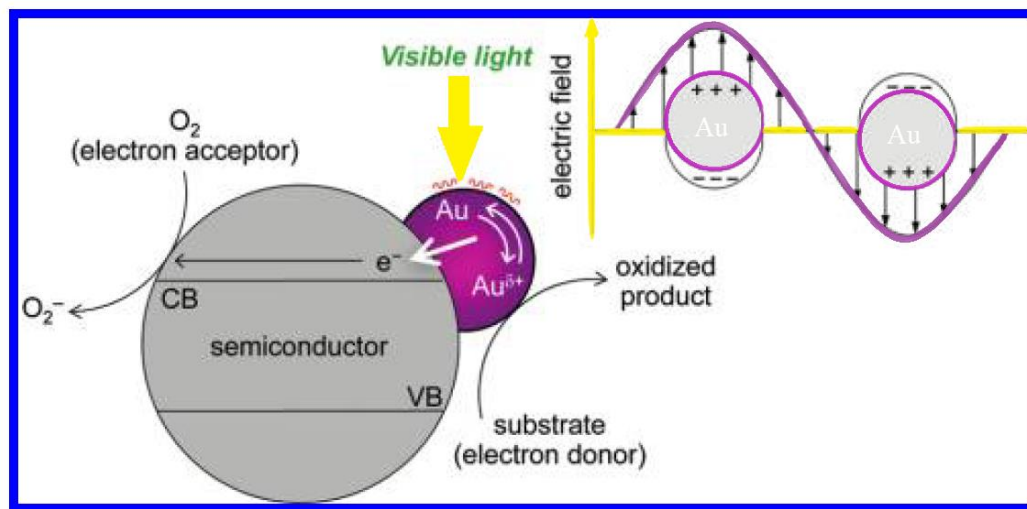


Figura 4. Mecanismo propuesto para la oxidación aeróbica conducida por luz por partículas de oro soportadas en partículas semiconductoras. Adaptado de Tsukamoto et al (2012).

4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Permite estudiar la morfología y estructura de las nanopartículas, la imagen de la muestra se forma en el plano imagen del lente objetivo y la difracción en el plano focal del lente objetivo, donde la apertura de selección de área permite seleccionar una región de la muestra para obtener un patrón de difracción. En campo oscuro se obtienen imágenes de defectos cristalinos y en qué dirección cristalográfica crecen, o estimar el grado de policristalinidad de una muestra dada y en campo claro se obtienen imágenes de la morfología general de la muestra (Williams & Barry, 2009).

4.1.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Los espectros UV-Vis permiten observar la banda de resonancia del plasmón superficial. La posición y la forma de esta banda están influenciadas por diferentes factores tales como el metal, el medio circundante, el tamaño, la forma, la polidispersidad de las partículas y las sustancias adsorbidas en la superficie. Según estudios realizados por De Lamo (2015), la concentración se relaciona con la absorbancia en el

pico máximo de absorción, la homogeneidad de tamaño con el ancho del pico y el tamaño con la posición del pico, desplazándose hacia λ menor cuando el tamaño de partícula decrece.

4.1.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Se basa en el análisis de la distribución de energía de los electrones emitidos desde la superficie de un sólido, la distribución de energías será diferente y característica para cada tipo de átomo que se encuentre en la superficie y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos. La técnica consiste en bombardear un material con fotones de rayos X, lo cual produce extracción de electrones más internos de los átomos del material (Briggs, 1998). El espectro de XPS es la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a su energía cinética. Las variaciones de energía de enlace de un elemento respecto a su estado no combinado se deben a las diferencias en el potencial químico y en la polaridad de los compuestos, por lo que pueden usarse para identificar el estado químico de los elementos a analizar, pues cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace características (Oswald, 2013).

4.1.7 Dispersión Dinámica de Luz (DLS). Es una técnica no invasiva que mide las fluctuaciones dependientes del tiempo en la intensidad de la luz dispersada en una suspensión de partículas sometidas a un movimiento Browniano aleatorio. El análisis de estas fluctuaciones de intensidad permite conocer los diámetros hidrodinámicos, carga superficial y polidispersidad de las nanopartículas y de los nanocompuestos obtenidos (Khlebtsov & Khlebtsov, 2011).

4.1.8 Fisisorción de Nitrógeno. Técnica usada en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de sólidos. Las isothermas obtenidas corresponden al proceso de

adsorción y desorción de Nitrógeno a 77 K, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción (característico de isothermas tipo IV y V). Los sólidos se pueden clasificar en función del tipo de isothermas que presenten. Isotherma tipo I: sólidos microporosos. Isotherma tipo II: sólidos no porosos o macroporosos. Isotherma tipo III: interacción débil entre gas y sólido no poroso. Isotherma tipo IV: sólidos mesoporosos. Isotherma tipo V: interacción débil entre gas y sólido mesoporoso (De Santiago, 2015).

4.1.9 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado. El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda definida. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para linealizar los datos $f(x)$, donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración si la muestra no está diluida (Adán, 2008).

4.2 Antecedentes Históricos

4.2.1 El Oro en Catálisis. El oro, usualmente conocido como el más noble de todos los metales, fue considerado como “catalíticamente muerto”. Pero poco tiempo después, se publicaron una serie de estudios que sugerían que la baja actividad catalítica del oro no era necesariamente intrínseca, sino que dependía del método de preparación del catalizador y más concretamente de

la dispersión y tamaño de la partícula metálica (Christoforidis & Fornasiero, 2017). De esta forma, autores como Bond y Sermon, mostraron que cuando el oro convenientemente dispersado sobre sílice o alúmina, era capaz de activar el hidrógeno molecular catalizando la hidrogenación de olefinas y alquinos con actividad alta (Bond, Sermon, Webb, Buchanan & Wells, 1973).

Haruta y colaboradores fueron los primeros en mostrar que el oro podía ser activo a temperatura ambiente y puso de manifiesto la importancia del soporte y de la preparación del catalizador en la actividad catalítica del metal (Christoforidis & Fornasiero, 2017). En 1971, Turkevitch describió la formación de AuNPs en solución acuosa, empleando citrato sódico como agente reductor de la especie HAuCl_4 , este procedimiento dio lugar a la formación de AuNPs con diámetro de 20 nm (Kimling et al., 2006). A partir de ese momento, se han empleado distintos agentes reductores y estabilizantes y se ha variado la relación entre ellos con el fin de variar el tamaño de las nanopartículas (Christoforidis & Fornasiero, 2017).

4.2.2 Generación y Detección de Especies Reactivas de Oxígeno en Fotocatálisis. Pina, Falletta & Rossi (2015) proponen que la oxidación del alcohol involucra la etapa de la abstracción del hidrógeno por una especie de oxígeno reactivo (ROS) como el anión superóxido (O_2^-), el cual podría ser generado a partir del oxígeno adsorbido por las AuNPs, permitiendo el uso de O_2 como agente oxidante. Se reconocen cuatro especies de oxígeno reactivo (ROS), que comprenden el radical anión superóxido (O_2^-), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) y radical hidroxilo (OH^\bullet). Dado que tanto la reducción como la oxidación tienen lugar simultáneamente en la fotocatálisis, las ROS pueden producirse secuencialmente a partir de O_2 y H_2O como se ilustra en la Figura 5, por medio del par e^-/h^+ generado con la energía adecuada. Las ROS OH^\bullet , H_2O_2 ,

$\cdot\text{O}_2^-$ y $^1\text{O}_2$ se generan en este orden por la oxidación paso a paso del H_2O y la reducción gradual del O_2 genera $\cdot\text{O}_2^-$, H_2O_2 y $\cdot\text{OH}$, donde el radical hidroxilo se caracteriza por tener el segundo potencial de oxidación más elevado (agente oxidante potente), tiempo de vida corto, no selectivo, alta reactividad y fácil de producir, éstos radicales reaccionan principalmente por abstracción de un hidrógeno, adicción electrofílica sobre un enlace π o por reacciones de transferencia de electrones (Nosaka and Nosaka, 2017).

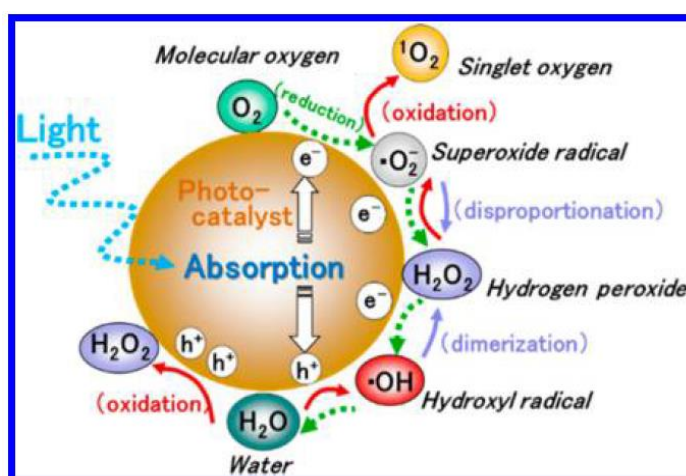


Figura 5. Especies reactivas de oxígeno generadas en la reducción fotocatalítica y pasos de oxidación de oxígeno y agua. Adaptado de Nosaka and Nosaka (2017).

4.2.3 Oxidación del Glicerol. La conversión catalítica del glicerol a productos químicos con mayor valor agregado se está investigando actualmente activamente, Mota, Silva & Gonçalves (2009) sugieren que la oxidación de glicerol puede producir diversos compuestos según el método de oxidación y el pH al que se haga la reacción. La oxidación electrocatalítica de glicerol en tiempos de reacción cortos produce de forma selectiva la dihidroxiacetona y con mayor tiempo la formación del ácido hidroxipirúvico (HPA). Ver figura 6.

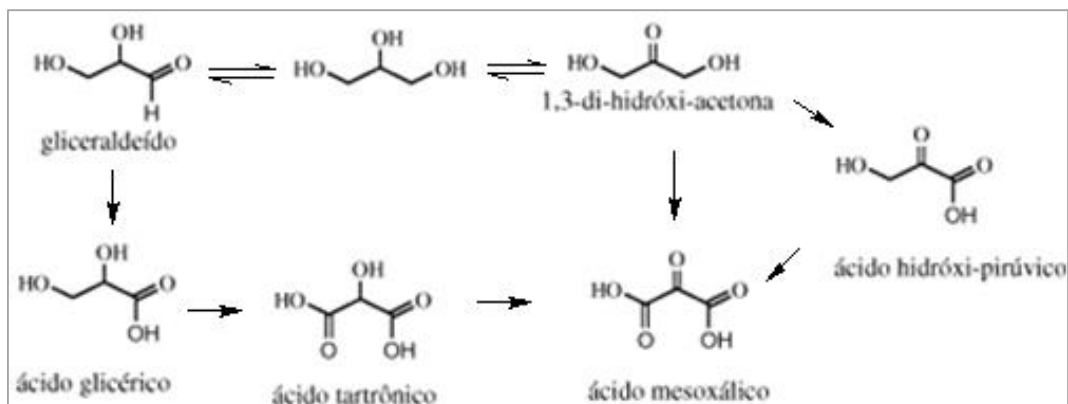


Figura 6. Productos de la oxidación del Glicerol. Adaptado de Mota, Silva & Gonçalves (2009).

Skrzynska et al. (2012) plantearon un posible esquema de reacción para la oxidación del glicerol en fase líquida usando una solución de AuNPs cuasi-homogénea. Logrando una conversión de 100% a 100 °C durante 3 h, usando O_2 a una presión de 6 bar; obteniendo como productos ácido glicérico, ácido glicólico, ácido fórmico, ácido tartárico y ácido oxálico con selectividades de 28, 36, 25, 9 y 2%, respectivamente.

El gliceraldeído es un intermediario en el metabolismo de los carbohidratos, el cual puede ser producido por la oxidación del glicerol sobre catalizadores de platino, que son más efectivos para la oxidación del hidroxilo primario. Por ejemplo, el gliceraldeído se produce con 55% de selectividad y un 90% de conversión en catalizadores de Pt / C, según experimentos realizados por García, R, Besson, M, & Gallezot, P. (1995).

Estudios realizados por Bianchi y colaboradores (2005), se puede obtener ácido glicérico con 77% de selectividad y 90% de conversión de glicerol en presencia de catalizadores mono y bimetalicos basados en metales de Au, Pd y Pt. La Tabla 1 muestra algunos resultados de reacciones donde se observa % conversión y % selectividad con catalizadores monometálicos y bimetalicos, sin cambios significativos en selectividad.

Tabla 1.

Oxidación catalítica del Glicerol a 50°C. Adaptado de Bianchi y colaboradores (2005).

Catalizador	% Conversión	% Selectividad			
		A. glicérico	A. glicólico	A. oxálico	A. tartrónico
Pt/C	50	42	31	8	6
Pd/C	50	81	3	0	14
Au/C	50	65	12	10	9
Au-Pt/C	50	72	18	1	8
Au-Pd/C	50	77	5	0	18

5. Metodología

De acuerdo a los objetivos estipulados en este proyecto, en la figura 7 se presentan las etapas, que se siguieron como procedimiento experimental.

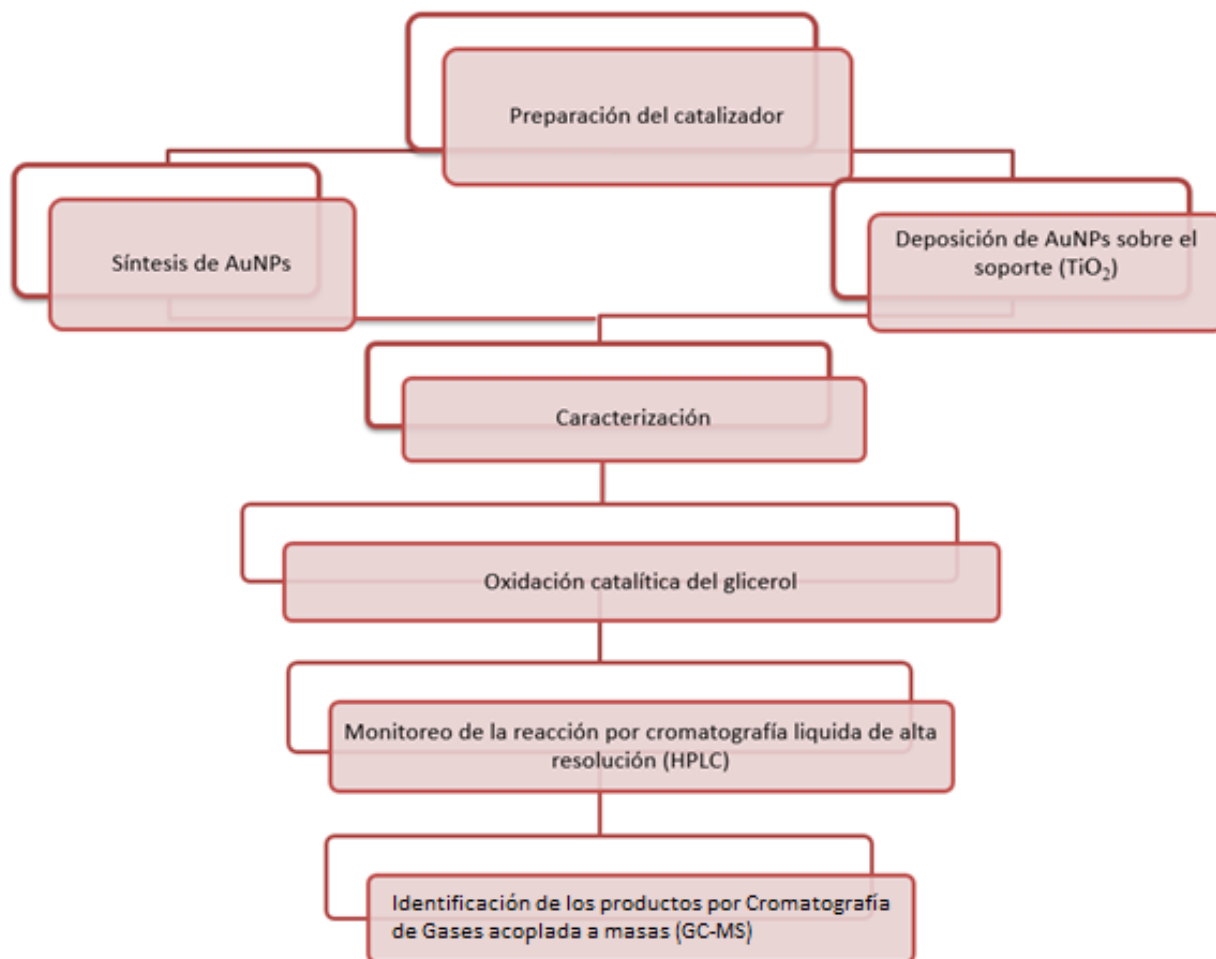


Figura 7. Metodología general del proyecto de investigación.

5.1 Reactivos

Los reactivos empleados en el presente proyecto de investigación fueron: Para la síntesis de las AuNPs: dioctil sulfosuccinato de sodio, AOT, ($C_{20}H_{37}NaO_7S$, 96%, Sigma-Aldrich), ciclohexano (C_6H_{12} , 99,5% AppliChem Panreac), ácido tetracloroáurico trihidratado ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, 99,9%, Sigma-Aldrich), hidracina ($N_2H_4 \cdot H_2O$, 98%, Sigma-Aldrich), L-cisteína ($C_3H_7NO_2S$, 97%, Sigma-Aldrich), nonilfenol polietilen glicol éter, NP-9 ($C_{33}H_{60}O_{10}$, 97%, Sigma-Aldrich), Ciclohexeno (C_6H_{10} , 99%, Merck Millipore) y Tolueno (C_7H_8 , 99,5% AppliChem Panreac).

Para la deposición de las AuNPs sobre el soporte: óxido de titanio (TiO_2 , nanopolvo con tamaño de partícula < 25 nm, 99.7% anatasa), acetona (CH_3COCH_3 , 99.5% AppliChem Panreac).

Para la preparación de los nanotubos de TiO_2 : óxido de titanio (TiO_2 nanopolvo con tamaño de partícula < 25 nm, 99.7% anatasa), hidróxido de sodio (NaOH, Merck Millipore), ácido clorhídrico fumante (HCl, 37%, Merck Millipore), Agua tipo I, Milli-Q, (Merck Millipore).

En cuanto a la reacción de oxidación se usó: glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, USP, Laboratorios León), Agua tipo I, Milli-Q, (Merck Millipore), 1,4-dioxano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 99,5%, Merck Millipore), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-97 %, Merck Millipore).

Para la identificación del producto de oxidación se usó: Metoxiamina (CH_3ONH_2 , 98%, Sigma-Aldrich), piridina anhidra ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 99,8%, Sigma-Aldrich), N, O - bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida con trimetilclorosilano, BSTFA + TMCS, (99%, Sigma-Aldrich).

5.2 Preparación del Catalizador

5.2.1. Síntesis de Nanopartículas de Oro. La Síntesis se realizó empleando micelas inversas como medio de reacción, en la primera etapa se evaluaron dos tipos surfactantes: nonilfenol polietilen glicol éter (NP-9) y 1, 4 – bis- (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT), los cuales son surfactantes de tipo no iónico y aniónico respectivamente. Se evaluaron estos dos tipos de surfactante, considerando que en estudios previos realizados por Bagwe & Khilar (2000) se evidenció que al agregar una pequeña cantidad de NP-5 al sistema micelar variaba la velocidad de intercambio intermicelar haciendo que el tamaño de partícula disminuyera, el número de partículas aumentara y la distribución del tamaño se volviera estrecha. Por otro lado, el AOT es soluble en solventes orgánicos de baja polaridad, es un surfactante de doble cadena que forma un sistema de

microemulsión sin necesidad de usar un cotensioactivo, además es amigable con el medio ambiente (Eastoe et al., 2006). También se evaluaron tres tipos de solventes cíclicos: ciclohexano, ciclohexeno (alifáticos) y tolueno (aromático), se escogieron estos tres debido a que en estudios previos realizados por Eastoe y colaboradores (2006), se evidenció que solventes cíclicos y poco voluminosos penetran entre las colas de los surfactantes haciendo que ésta se vuelva más rígida disminuyendo la velocidad de crecimiento de las NPs y así obtener tamaños de NPs menores. Adicionalmente se tuvo en cuenta la concentración del precursor (HAuCl_4).

Para la síntesis de las nanopartículas de oro se prepararon las siguientes soluciones stock: HAuCl_4 0,14 M, N_2H_4 0,75 M y Cisteína 0,06 M. Posteriormente, en un balón aforado se preparó el sistema micelar AOT/Solvente 0,1 M. Sistema micelar 1: formado por una solución de AOT/Solvente 0,1 M y $W_0 = 3,88$, encapsulando HAuCl_4 0,14 M. Sistema micelar 2: formado por una solución de AOT/Solvente 0,1 M y $W_0 = 3,88$, encapsulando N_2H_4 0,75 M. Ambos sistemas micelares se homogenizan empleando agitación magnética a 200 rpm por 5 minutos, seguidamente se adiciona el sistema micelar 2 al 1, en el que según Eastoe y colaboradores (2006) ocurre la generación de múltiples colisiones entre las micelas, la interfase se abre permitiendo un proceso de coalescencia entre las micelas, mediante el intercambio del material contenido en cada una de las micelas para iniciar la reacción, empezando por un proceso de nucleación, posteriormente dar lugar al crecimiento, finalmente la fisión o separación de las micelas. Cabe resaltar que este proceso es muy rápido con tiempos máximos de síntesis de 20 segundos para los sistemas micelares empleados. Posteriormente se agrega una solución de cisteína 0,06 M, se agrega porque la concentración de oro en este sistema micelar es muy alta y la cisteína actúa como un agente estabilizante, que detiene la reacción, parando el proceso de crecimiento y posterior agregación. Una representación del procedimiento se indica en la figura 8.

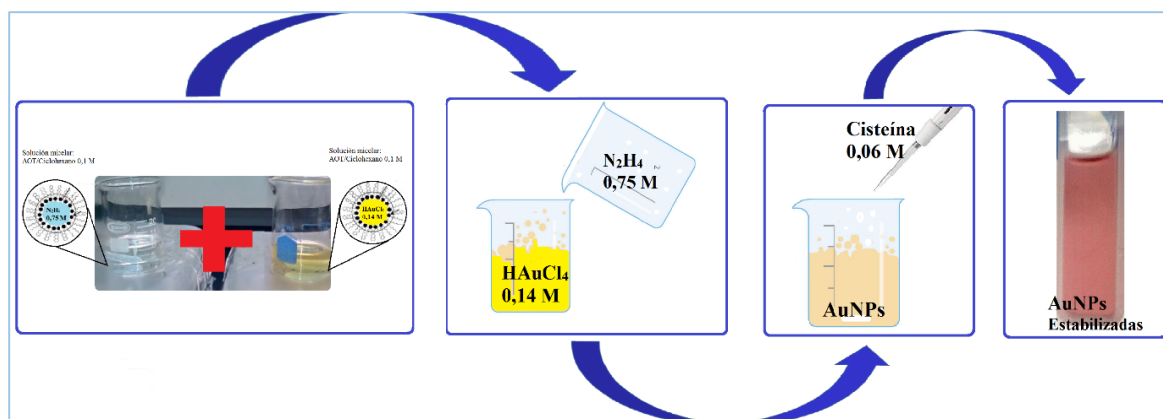


Figura 8. Procedimiento para la síntesis de AuNPs.

5.2.2 Deposición de las AuNPs sobre el Soporte de TiO₂. Se adicionaron 1000 mg de TiO₂ (nanopolvo ó nanotubos) a 104 mL de solución de AuNPs, de tal forma que se depositó 1,0% en peso de las nanopartículas sobre soporte, se dejó 1 h a 22°C con agitación constante de 800 rpm, posteriormente se aumentó la temperatura a 70°C y se llevó a sequedad (45 min), el procedimiento se puede observar en la figura 9.

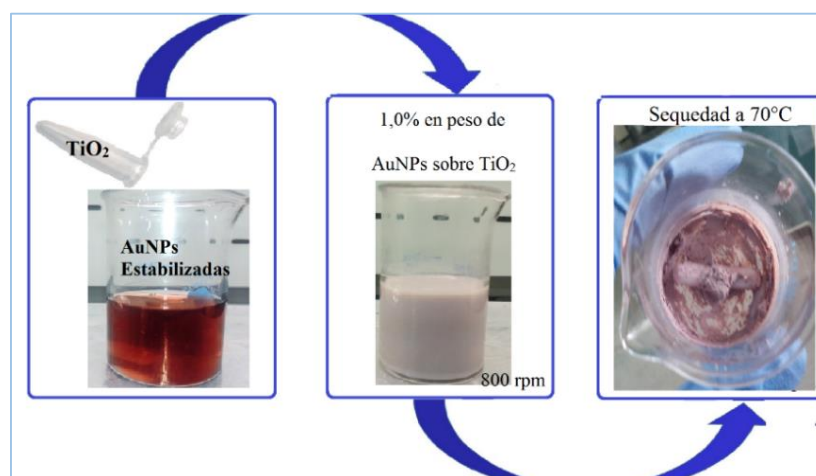


Figura 9. Procedimiento para la impregnación de AuNPs en el soporte de TiO₂.

5.2.3 Remoción del Agente Surfactante. Para remover el surfactante del medio de reacción, el sólido obtenido se lavó con acetona, se centrifugó a 9000 rpm por 15 min, este procedimiento se repitió tres veces con el fin de eliminar la mayor cantidad de agente surfactante presente en la superficie de las NPs. El producto se secó a 60 °C por 3 horas, con el fin de evaporar el líquido superficial del catalizador y de los poros, posteriormente se calcinó a 300 °C durante 2 horas, para su activación. ver figura 10.

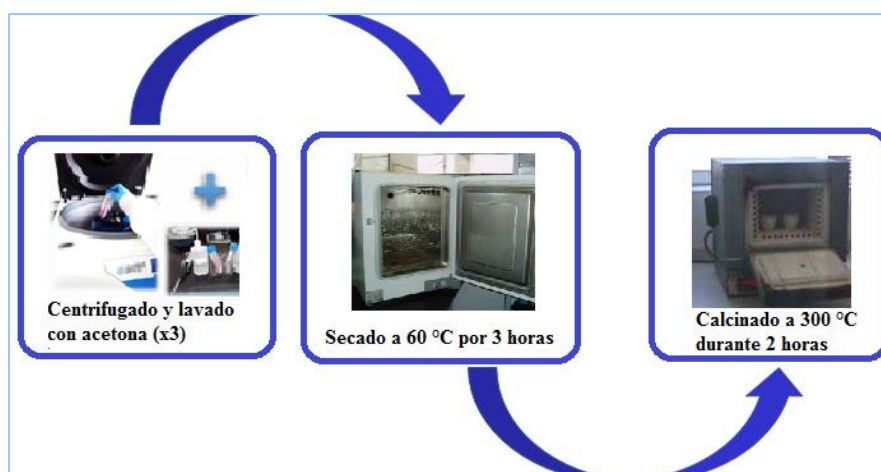


Figura 10. Procedimiento para la remoción del agente surfactante.

5.3 Caracterización de AuNPs y AuNPs/TiO₂

5.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible. La determinación de la posición de la banda de absorción correspondiente al plasmón superficial de las nanopartículas de oro se realizó con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453, empleando una celda de cuarzo en la región de 200-1000 nm. Para realizar las cinéticas de formación de las AuNPs, se utilizó un Espectrofotómetro ThermoScientific Multiskan™ GO.

5.3.2 Dispersión Dinámica de Luz. Las mediciones se realizaron en el laboratorio instrumental de análisis químico en el equipo de zetasizer Malvern NanoseriesZS90, donde se estima el diámetro hidrodinámico y la distribución de diámetros hidrodinámicos, basados en que las NPs son esféricas.

5.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión. Los análisis de las muestras se realizaron en un microscopio FEI Tecnai G2 F20 del Centro de Microscopía Avanzada de la Universidad de Antioquia, el cual presenta mayor resolución para nanopartículas (<4 nm). Las muestras fueron depositadas en rejillas Square Mesh (300) Standard A Thickness. Esta técnica permite obtener imágenes tanto de las AuNPs como del nanocatalizador en las que se observan distribución de tamaños, formas y un mapeo elemental. El diámetro de partícula se determinó con el software ImageJ.

5.3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X. Los experimentos XPS se llevaron a cabo empleando la plataforma de caracterización de superficies XPS/ ISS/UPS de SPECS® del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), donde se puede determinar la composición elemental superficial y el estado de oxidación de los elementos para el catalizador AuNPs/NPTiO₂. Los espectros XPS se analizaron usando el software Casa XPS. Se determinó la presencia de la especie Au metálico y su concentración en peso en la superficie del soporte.

5.3.5 Fisisorción de Nitrógeno. Se determinó las propiedades texturales del soporte y del catalizador AuNPs/TiO₂ mediante el análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Los análisis se realizaron en un equipo 3FLEX Surface Characterization Analyzer

Micromeritics. Para la determinación del área superficial se usó el método BET, porque al saber la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, se puede estimar el área del sólido. Para la distribución de tamaño de poros se aplicó el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Las muestras fueron desgasificadas previamente en vacío a 120 °C durante 12 h, y las isothermas de adsorción-desorción se obtuvieron con base en un método volumétrico.

5.3.6 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa. Los experimentos fueron llevados a cabo en el espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu UV-240 IPC con la finalidad de conocer el cambio que podría tener el band gap en el nanopolvo, al depositarse las nanopartículas de oro.

En la figura 11 se observan los equipos usados en la caracterización de las AuNPs en solución y cuando las AuNPs son depositadas sobre el TiO₂ para la síntesis del catalizador.

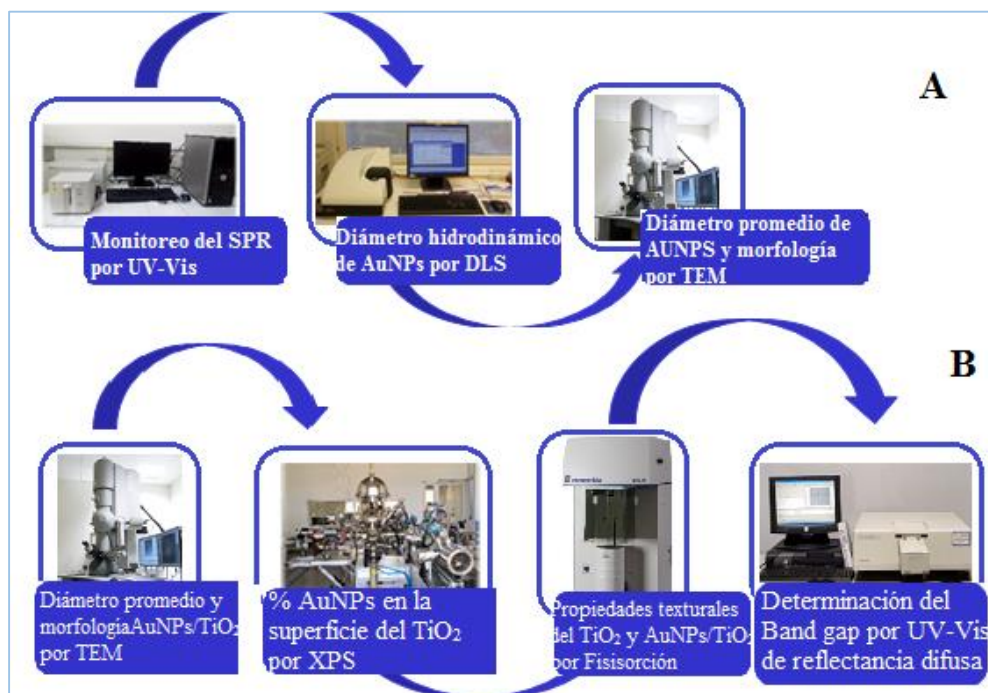


Figura 11. Equipos de caracterización para: (A) AuNPs. (B) Soporte y AuNPs/TiO₂.

5.4 Monitoreo de Reacciones de Oxidación.

El seguimiento de reacción se realizó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), con un equipo Agilent Technologies series 1100, equipado con una columna SUPELCOGEL C-610H, provisto de un detector de índice de refracción (RID), que permitía observar la desaparición de glicerol y la formación del producto.

Se realizaron mediciones bajo régimen isocrático con flujo de 0,6 mL/min, volumen de inyección 25 uL, fase móvil H₂SO₄ 5 mM, estos valores permiten cuantificar el porcentaje de conversión de glicerol y la cantidad de producto formado a lo largo de la reacción por el método del estándar interno, usando una solución acuosa de 1,4-dioxano 116 mM como estándar interno.

Se realizó una curva de calibración de glicerol con 6 puntos, con concentración inicial 1,6 mM y concentración final 160 mM, aumentado la concentración 2,5 veces; se tomaron alícuotas de 200 uL de la solución de glicerol y se agregó 60 uL solución 1,4-dioxano 116 mM.

5.5 Reacciones de Oxidación del Glicerol

5.5.1 Determinación de las Condiciones óptimas de reacción. La reacción de oxidación del glicerol se realizó en un microreactor de cuarzo (15 mL, Aceglass) con agitación magnética de 800 rpm, provisto con una chaqueta refrigerante conectada a un baño termostatado a 22 °C. Para la cuantificación se tomaron alícuotas de 200 uL cada 3 horas y se cubrió completamente el microreactor con papel aluminio para impedir la dispersión de la luz emitida por la lámpara o el láser localizado en la parte superior del reactor.

Con el fin de encontrar el mayor porcentaje de conversión y además una oxidación selectiva del glicerol, se decidió realizar ensayos en los cuales se varió la concentración de glicerol, la longitud de onda de la luz de irradiación y el tiempo de reacción. En el primer ensayo se usaron tres concentraciones acuosas de glicerol: 25,6 mM, 40 mM y 100 mM y se tomó 200 mg de AuNPs/NPTiO₂ como catalizador, el sistema se irradió con luz láser verde (530 nm y una potencia de 100 mW) y el tiempo de reacción fue de 6 horas.

En el segundo ensayo se usaron dos lámparas de $\lambda = 380$ nm (potencia de 10 mW) y $\lambda = 450$ nm (potencia de 10 mW) y un láser de $\lambda = 530$ nm (potencia 100 mW), la solución de glicerol fue de 40 mM, usando 200 mg de catalizador AuNPs/NPTiO₂ y un tiempo de reacción de 6 h.

En el tercer ensayo se varió el tiempo de reacción 3, 6 y 12 h, usando una solución de glicerol 40 mM, 200 mg de catalizador AuNPs/NPTiO₂ y se irradió con luz láser verde de $\lambda = 530$ nm con una potencia de 100 mW.

5.5.2 Blancos de Reacción. Se realizaron ensayos de reacción del glicerol en ausencia de: luz láser, catalizador y O₂, para una solución acuosa de glicerol de 40 mM durante 6 horas.

En la reacción sin catalizador, se usó una agitación magnética de 800 rpm, flujo constante de oxígeno 30 mL/min a una presión de 58 psi e irradiación con luz láser verde (530 nm) con una potencia de 100 mW.

En el caso de la reacción sin Oxígeno, se emplearon 200 mg de catalizador previamente calcinados, con una agitación magnética de 800 rpm, flujo constante de nitrógeno de 40 mL/min a una presión de 62 psi e irradiación empleando luz láser verde (530 nm) con una potencia de 100 mW.

Para la reacción sin luz se agregó 200 mg de catalizador previamente calcinado, con agitación magnética de 800 rpm y flujo constante de oxígeno de 30 mL/min a una presión de 58 psi.

Se realizó un ensayo extra con los soportes de nanopulvo y nanotubos de TiO_2 , se emplearon 200 mg del catalizador, agitación magnética a 800 rpm, flujo constante de oxígeno de 30 mL/min e irradiación empleando luz láser verde (530 nm) con una potencia de 100 mW.

5.5.3 Reacción con los catalizadores: AuNPs/NPTiO₂ y AuNPs/NTsTiO₂. Se emplearon 200 mg de los dos catalizadores, con agitación magnética de 800 rpm, flujo constante de oxígeno de 30 mL/min a una presión de 58 psi e irradiación empleando luz láser verde (530 nm) con una potencia de 100 mW, y 6 h de reacción a 22°C, esto con el fin de ver el efecto del área superficial del soporte en la actividad catalítica.

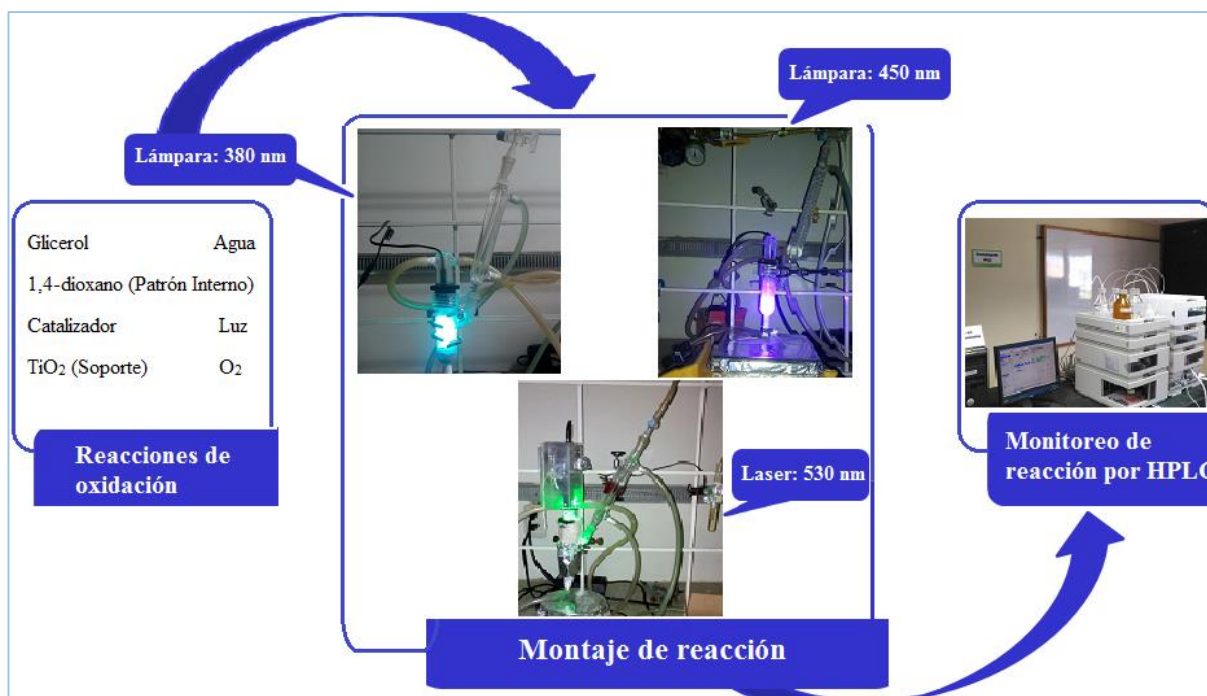


Figura 12. Procedimiento para las reacciones de foto-oxidación del glicerol.

5.6 Recuperación del Catalizador.

Una vez terminado el ciclo de oxidación, se centrifugó la solución a 9000 rpm durante 15 min y se removió el líquido para recuperar el catalizador. Posteriormente el material recuperado se lavó con acetona, se volvió a centrifugar, se eliminó el sobrenadante, se llevó a la estufa durante 3 h a 80°C y se guardó para posibles reusos.

5.7 Identificación del Producto de Reacción en la Oxidación de Glicerol.

Con el fin de identificar el o los productos de reacción se empleó un cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC-MS), usando un equipo Bruker EVOQ 436 GC-TQ, equipado con una columna Rxi-5Sil MS 15m X 0.25 mm ID X 0.25 μ m, provisto de un detector de masas (MS) de triple cuadrupolo (TQ), un volumen de inyección de 1 μ L, Puerto de Inyección a 120 °C, Modo de inyección Split, Helio como gas de arrastre, Programación del horno inicio en 65 °C, con una velocidad de 4 °C/min hasta 120 °C y con una temperatura del detector hasta 120 °C.

Para poder pasar la muestra por el equipo, se liofilizó 100 μ L del producto durante 12 h y se procedió a derivatizar, agregando 40 μ L solución de metoxiamina disuelta en piridina (5mg/mL), la cual fue sonicada durante 1 h a 40°C y finalmente se agregó 70 μ L del agente sililante, N, O - bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida con trimetilclorosilano (BSTFA + TMCS), la muestra fue sonicada durante 1 h a 50°C, para proteger los grupos OH y evitar su interacción con la columna del GC-MS.



Figura 13. Metodología para la identificación del producto de oxidación.

6. Resultados y Discusión

6.1 Caracterización de las Nanopartículas de Oro

6.1.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible. Se determinó la posición del plasmón de resonancia superficial de las AuNPs para los sistemas micelares AOT/Ciclohexano, AOT/Tolueno, AOT/Ciclohexano. Las nanopartículas obtenidas en el sistema micelar AOT/Ciclohexano presentaron un plasmón de resonancia a menor longitud de onda (λ), por lo cual se evaluó el efecto de la adición del surfactante NP9 al sistema (AOT-NP9/Ciclohexano). Asimismo, con el fin de aumentar la absorbancia del plasmón superficial en el sistema micelar AOT/Ciclohexano, se aumentó la concentración del precursor HAuCl_4 , de 0,10 a 0,14 M, los resultados se muestran en la figura 14 A y B.

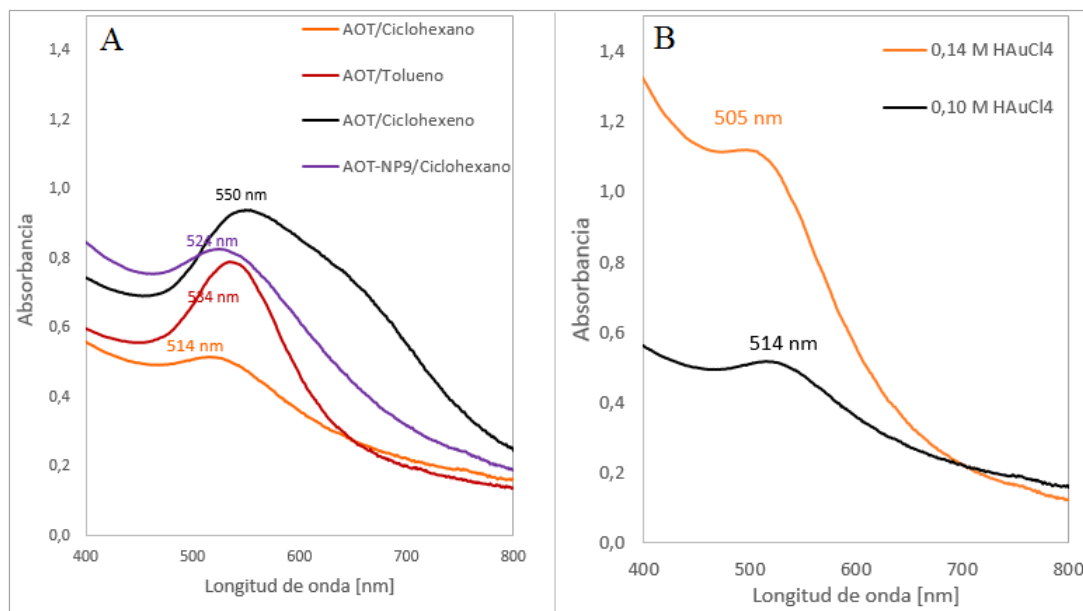


Figura 14. Espectro del plasmón superficial para AuNPs sintetizadas en micelas inversas de: (A) AOT/Ciclohexano, AOT/Tolueno, AOT/Ciclohexano y AOT-NP9/Ciclohexano con $[AOT] = 0,1$ M; $[HAuCl_4] = 0,1$ M; $[N_2H_4] = 0,75$ M Y $[cisteína] = 0,06$ M (B) AOT/Ciclohexano con variación en $[HAuCl_4] = 0,14$ M.

Se presentó un cambio de la λ del plasmón, detectable en la coloración de la solución, al reducir el H[AuCl₄]. De acuerdo con Jana, Gearheart and Murphy (2001), las AuNPs que presenten plasmón entre 500-505 nm, se correlacionan con AuNPs esféricas con tamaño promedio de 2 a 3 nm. La síntesis de las AuNPs en micelas inversas de AOT/Ciclohexano presentaron un plasmón superficial a longitudes de onda más largas en comparación con los otros sistemas micelares, esto podría relacionarse a la estructura cíclica alifática del ciclohexano, que presenta un doble enlace aislado que le atribuye una mayor densidad electrónica del enlace π y mayor reactividad, que al interactuar con el AOT (surfactante aniónico) crea una repulsión de cargas, haciendo que disminuyan las interacciones entre ellos, aumente la velocidad de reducción del oro, dificulte la estabilización de las AuNPs y aumenta finalmente el tamaño de las nanopartículas de oro.

En el sistema micelar AOT/Tolueno, el tolueno presenta una estructura cíclica aromática, y el anillo aromático contribuye a una alta estabilidad en la densidad electrónica en comparación con el ciclohexeno. Los enlaces dobles conjugados del anillo aromático hacen rígida y plana su estructura.

El ciclohexano posee una estructura cíclica alifática, pero en comparación con el ciclohexeno y tolueno, no posee dobles enlaces, haciendo su estructura flexible, por lo que presenta conformaciones tipo silla o bote, que aumentan la interacción con el surfactante AOT, disminuyendo la velocidad de formación de las nanopartículas en el sistema micelar AOT/Ciclohexano y en consecuencia tamaño de AuNPs menores.

En el sistema micelar AOT-NP9/Ciclohexano se observó que al agregar surfactante no iónico NP-9 aumentó la velocidad de formación de las AuNPs en comparación con el sistema micelar AOT/Ciclohexano, el AOT posee colas de 6 átomos de carbono y el NP-9 posee una cola de 9 unidades de oxietileno, por lo que el NP-9 permanecerá fuera del rango estérico de las colas del AOT, causando repulsiones estéricas locales y perturbando la formación de dímeros y multímeros causados por la atracción entre las micelas (Bagwe & Khilar, 2000).

6.1.2 Dispersión Dinámica de Luz. DLS permitió determinar el diámetro hidrodinámico aparente (d_{Ap}) de las nanopartículas de oro en solución, para los sistemas micelares: AOT/Ciclohexano, AOT/Tolueno, AOT/Ciclohexeno y AOT-NP9/Ciclohexano. En la tabla 2 se indica la longitud de onda (λ) del plasmón de resonancia superficial, la absorbancia (Abs), el diámetro hidrodinámico aparente (d_{Ap}), el índice de polidispersidad (PDI) y el color que presentó las AuNPs.

Tabla 2.

Valores del plasmón superficial, diámetro hidrodinámico (DLS) y color de los diferentes sistemas micelares preparados.

Sistema micelar	λ [nm]	Abs	d_{Ap} [nm]	PdI	Color
AOT/Ciclohexano	514	0,517	$4,87 \pm 0,49$	0,591	Naranja rosa
AOT/Tolueno	534	0,792	$12,54 \pm 1,30$	0,586	Rojo
AOT/Ciclohexeno	550	0,938	$35,99 \pm 3,15$	0,241	Purpura
AOT-NP-9/Ciclohexano	524	0,647	$8,71 \pm 0,88$	0,342	Rojo
AOT/Ciclohexano, [HAuCl ₄] = 0,14 M	505	0,875	$4,16 \pm 0,42$	0,667	Naranja

Se observó que la síntesis de AuNPs en el sistema micelar AOT/Ciclohexano presentó un menor diámetro ($4,16 \pm 0,42$ nm) con un índice de polidispersidad (PdI) de 0,667. Apartir de los resultados, se puede inferir que existen dos tipos de relaciones directamente proporcionales, la primera: el tamaño de las AuNPs con la λ del plasmón de resonancia superficial, y la segunda: la concentración de precursor (HAuCl₄) en el sistema micelar AOT/Ciclohexano con la intensidad del plasmón de resonancia superficial de las AuNPs.

En la figura 15 se puede apreciar la coloración de los diferentes sistemas micelares que corresponderá a la longitud de onda de luz que transmite y no la absorbida.

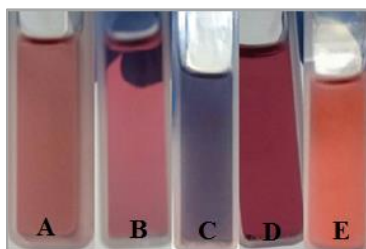


Figura 15. Coloración de los sistemas micelares: (A) AOT/Ciclohexano. (B) AOT/Tolueno. (C) AOT/Ciclohexeno. (D) AOT-NP9/Ciclohexano. (E) AOT/Ciclohexano con [HAuCl₄] = 0,14 M.

Nanopartículas con plasmón superficial a 505 nm absorben coloración verde, pero reflejan su color complementario (tonalidades rojizas). Nanopartículas con plasmón superficial a 550 nm absorben tonalidades amarillo verdoso, pero reflejan su color complementario (tonalidades violetas).

6.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión. Para determinar la morfología y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas en los sistemas micelares AOT/Ciclohexano y AOT-NP9/Ciclohexano, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión, las micrografías obtenidas de las AuNPs sintetizadas en estos dos sistemas micelares se observan en la figura 16.

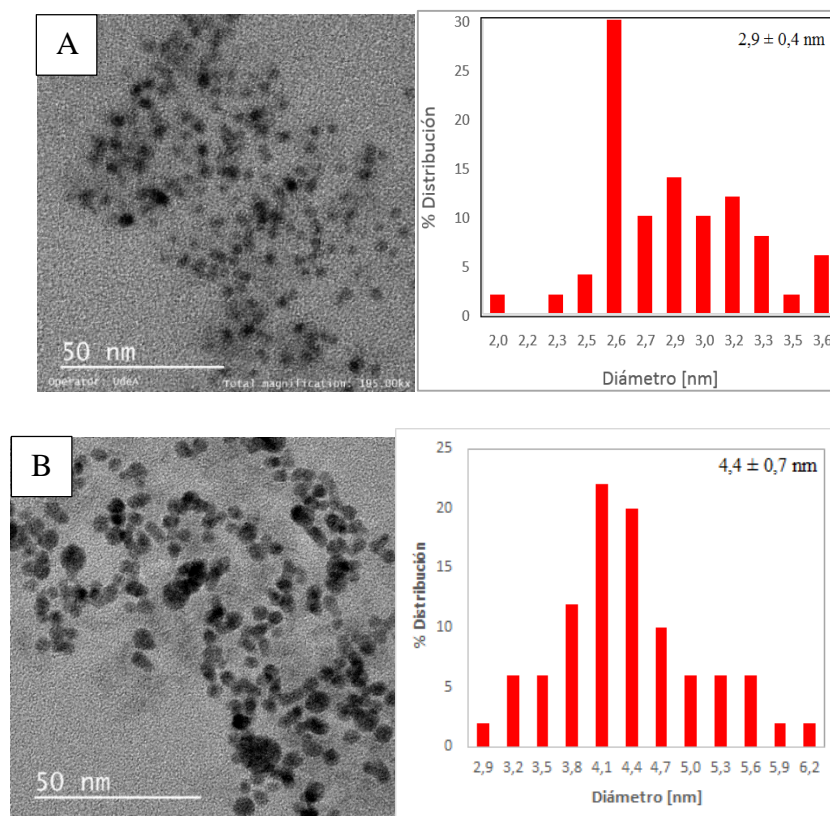


Figura 16. Micrografía y distribución de tamaños según el diámetro de las AuNPs obtenido por TEM para los sistemas: (A)AOT/Ciclohexano y (B)AOT-NP9/Ciclohexano.

Apartir de las micrografías TEM, se midió el diámetro promedio de las nanopartículas de oro por el software image J, en el sistema micelar AOT/Ciclohexano su tamaño fue de 2,9 nm, con una desviación estandar de $\pm 0,4$ nm y el diámetro promedio de las nanopartículas sintetizadas en el sistema micelar AOT-NP9/Ciclohexano fue de 4,4 nm, con una desviación estandar de $\pm 0,7$ nm; a partir de éstos resultados se escogió el sistema micelar AOT/Ciclohexano para llevar a cabo la síntesis del catalizador AuNPs/TiO₂, ya que permite sintetizar nanopartículas de oro con menor diámetro.

Si comparamos los resultados medidos por DLS con los de TEM, se observa una variación respecto al diámetro medido, esto se debe a que por DLS se mide el diámetro hidrodinámico que corresponde al diámetro de la nanopartícula de oro estabilizada por las colas del surfactante. Al comparar el plasmón superficial medido por UV-Vis se correlacionan con los diámetros observados por TEM. Los resultados observados por TEM confirma que un sistema confinado como son las micelas inversas se pueden obtener nanopartículas esféricas con diámetros pequeños y poca dispersión de tamaño.

6.2. Caracterización del catalizador AuNPs/TiO₂

6.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión. Con el fin de comparar los cambios generados en la morfología y en el diámetro promedio de las AuNPs después de su deposición de 1% en peso sobre el nanopolvo o nanotubos de TiO₂, se realizaron micrografías TEM, las cuales se pueden observar en las figuras 17 y 18.

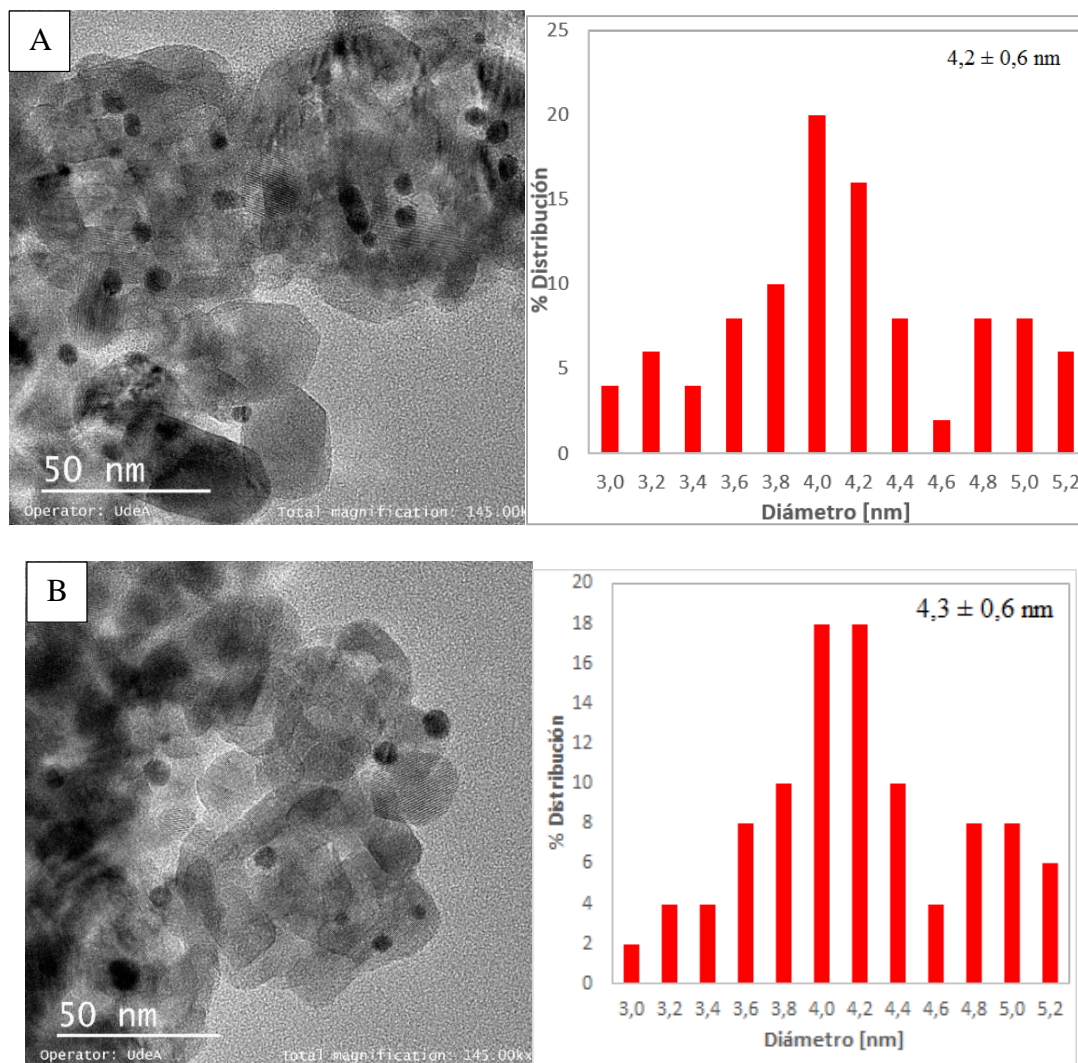


Figura 17. Micrografías TEM y distribución del tamaño de AuNPs/NPTiO₂: (A) secado a 60 °C por 3h. (B) secado a 60 °C por 3 h y calcinado a 300°C por 2 h.

La figura 17 muestra las micrografías TEM para las AuNPs depositadas sobre nanopolvo de TiO₂. Se observó que el diámetro promedio de las nanopartículas cuando fueron secadas durante 3 h a 60°C, es de 4,2 nm con una desviación estandar de $\pm 0,6$ nm, y no se observó cambio significativo del diámetro de partícula, cuando el catalizador fue secado a 60°C (3 h) y calcinado (mufla) a 300°C durante 2 h, ya que su valor fue de $4,3 \pm 0,6$ nm.

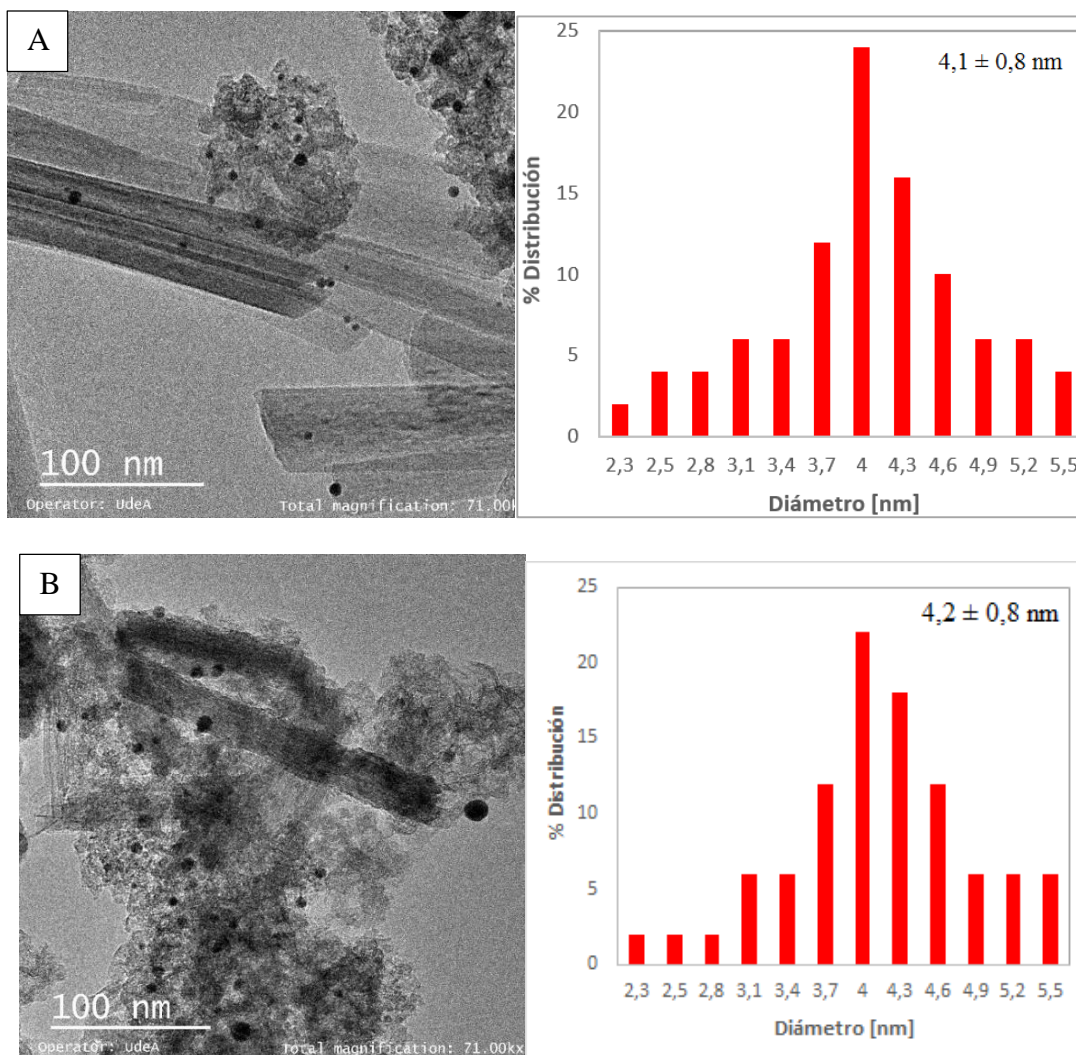


Figura 18. Micrografías TEM y distribución del tamaño de AuNPs/NTsTiO₂: (A) secado a 60 °C por 3h. (B) secado a 60 °C por 3 h y calcinado a 300°C por 2 h.

En la figura 18 se observó que el diámetro promedio de las AuNPs depositadas sobre los nanotubos de dióxido de titanio (NTsTiO₂) cuando fueron secadas por 3 h a 60°C fue de 4,2 nm con una desviación estandar de $\pm 0,8$ nm, valor que no cambia cuando el catalizador fue secado y calcinado a 300°C durante 2 h (4,2 nm $\pm 0,8$ nm).

Según los resultados obtenidos en la figura 17 y 18 el tratamiento término no genera cambios significativos en el diámetro de las nanopartículas, por lo que se logra una estabilidad de las AuNPs con el soporte en esas condiciones.

6.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X. La figura 19 muestra el espectro general de XPS medido para el sólido AuNPs/NPTiO₂, con una deposición de Au 1% en peso, el sólido fue secado a 60°C, durante 3h.

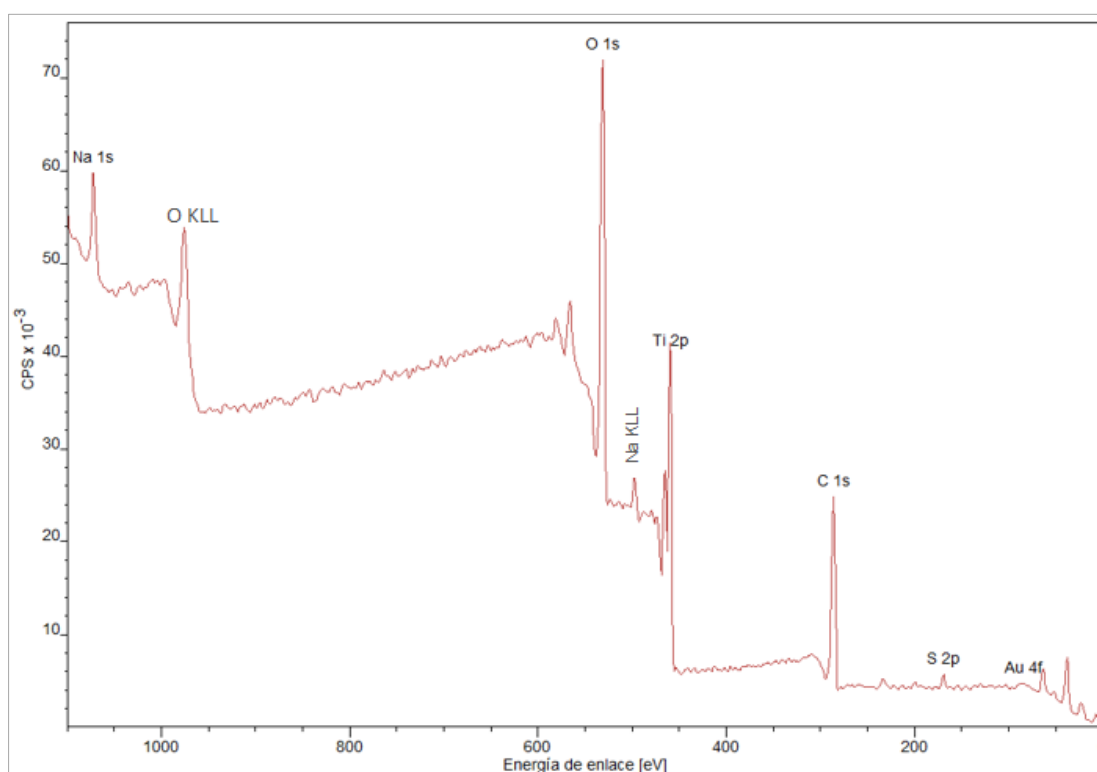


Figura 19. Espectro general XPS de AuNPs/NPTiO₂, secado a 60°C por 3h.

En el espectro se pueden observar señales de sodio, carbono y azufre, que posiblemente proviene del agente surfactante, esto indican que los lavados del catalizador no son suficiente para eliminar restos del sistema micelar en el que fueron sintetizadas las AuNPs, es necesario calcinar

para eliminar materia orgánica. También se observan señales de oxígeno y titanio provenientes del soporte TiO_2 y una señal de oro proveniente de las AuNPs. Para asignar las señales de cada elemento fue necesario consultar la base de datos NIST XPS.

La figura 20 es una ampliación del espectro XPS en la zona correspondiente al oro.

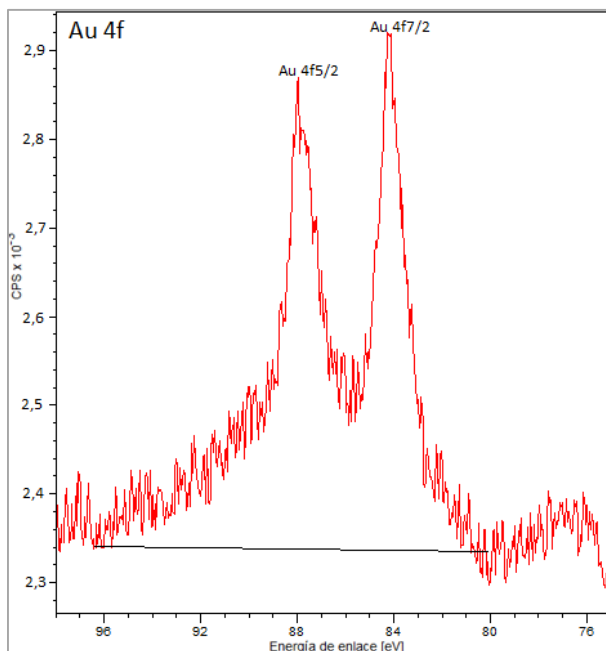


Figura 20. Ampliación del espectro general de XPS en la zona correspondiente al oro.

La ampliación de la zona más representativa del oro (Au 4f), indicó la presencia de las dos señales, con una energía de enlace: 87,90 eV y 84,15 eV, según la base de datos NIST XPS y lo reportado por Pérez & Picot, 2007, son las transiciones Au 4f 5/2 y Au 4f 7/2, respectivamente. Debido a que al realizar la medición no se contaba con un cañón de electrones para compensar la carga de la muestra, se presentó el efecto de carga positiva, por lo cual no fue posible realizar la asignación del estado de oxidación para Au. Solo se realizó una semicuantificación de los elementos presentes en la muestra, ver tabla 3.

Tabla 3.

Semicuantificación por XPS del sólido AuNPs/NPTiO₂, secado a 60°C por 3h.

Elemento	Posición	Área	% concentración atómica
C 1s	284,99	54984,91	39,11
O 1s	529,75	59645,74	42,42
Na 1s	1071,40	4721,35	3,36
Au 4f	84,15	692,60	0,49
Ti 2p	458,59	17934,41	12,76
S 2p	168,47	2624,92	1,87

Según la tabla 3 la concentración atómica de oro es de 0,49 % en peso, siendo este valor la mitad del porcentaje de oro depositado sobre el nanopolvo de TiO₂, la concentración de oro sobre la superficie de TiO₂ puede tener variaciones ya que es poco probable que en toda la superficie tenga la misma concentración homogénea de oro, además se está midiendo esta concentración en un solo punto y no se realiza un barrido de toda la superficie para calcular la concentración promedio de oro.

6.2.3 Fisisorción de Nitrógeno. El análisis BET de la isoterma de adsorción del N₂ a 77 K permitió determinar propiedades texturales como área superficial, volumen y diámetro de poro.

Tabla 4.

Propiedades texturales obtenidas en los catalizadores por Fisisorción Nitrógeno.

Muestra	Área superficial [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Diámetro de poro [nm]
NPTiO ₂	96,11	0,27	11,19
NTsTiO ₂	233,37	0,69	11,80
AuNPs/NPTiO ₂	87,71	0,22	10,22

Muestra	Área superficial [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Diámetro de poro [nm]
AuNPs/NTsTiO ₂	116,36	0,34	12,52

Los nanotubos dióxido de titanio (NTsTiO₂) presentaron mayor área superficial, esto es debido a que los nanotubos tienen una estructura ordenada en comparación con el nanopolvo de dióxido de titanio (NPTiO₂). Cuando las nanopartículas de oro fueron depositadas sobre el soporte de TiO₂ se observó una disminución del área superficial y del volumen del poro, con una leve disminución para el nanopolvo, pero una disminución a la mitad para los nanotubos, esta disminución en el volumen probablemente se deba a que algunas AuNPs se encuentren adentro de los nanotubos. El diámetro de poro en el catalizador AuNPs/NTsTiO₂ mostró un leve aumento con respecto a los NTsTiO₂, posiblemente porque algunas AuNPs están llenando los mesoporos más pequeños, haciendo que la distribución del diámetro poro tenga un leve desplazamiento hacia diámetro de poros más grandes, ver su distribución en la figura 22. El diámetro de poro en el catalizador AuNPs/NPTiO₂ mostró una leve disminución con respecto a el NPTiO₂, posiblemente porque las AuNPs están llenando los mesoporos más grandes. De acuerdo con los resultados al compararla naturaleza del soporte: NPTiO₂ y NTsTiO₂ se observó mayor área superficial para el último soporte, lo cual se verá reflejado en la actividad catalítica de la reacción de oxidación de glicerol (Adán,2008).

En la figura 21 se observan las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno, para los soportes (nanopolvo y nanotubos) de TiO₂ y los respectivos catalizadores.

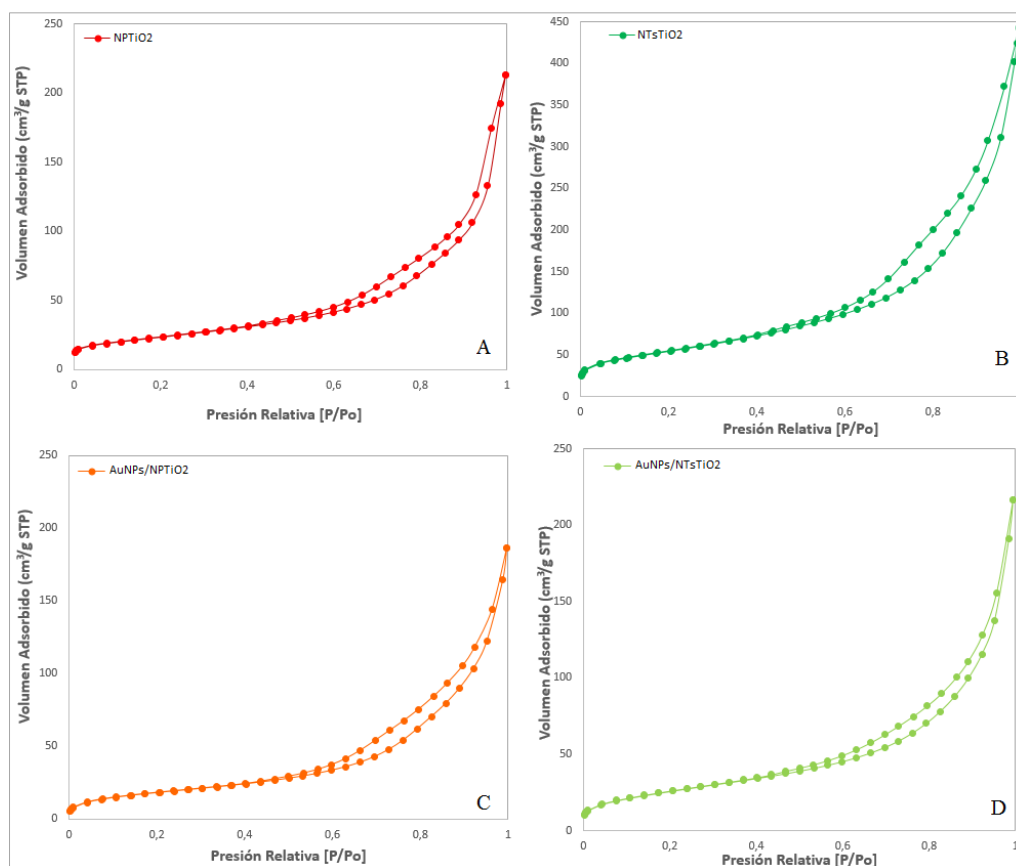


Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 : (A)NPTiO₂, (B)NTsTiO₂, (C)AuNPs/NPTiO₂, (D)AuNPs/NTsTiO₂.

En todos los casos se observa que las isotermas, siguen un patrón de adsorción/desorción tipo IV, característico de sólidos mesoporosos, posiblemente presenta un ciclo de histéresis tipo H3, característico de materiales compuestos por partículas laminares y poros flexibles con morfología de tipo rendija (De Santiago, 2015).

La figura 22 muestra los resultados de la distribución del diámetro de poro, para los soportes (NP y NTs de dióxido de titanio) y sus respectivos catalizadores.

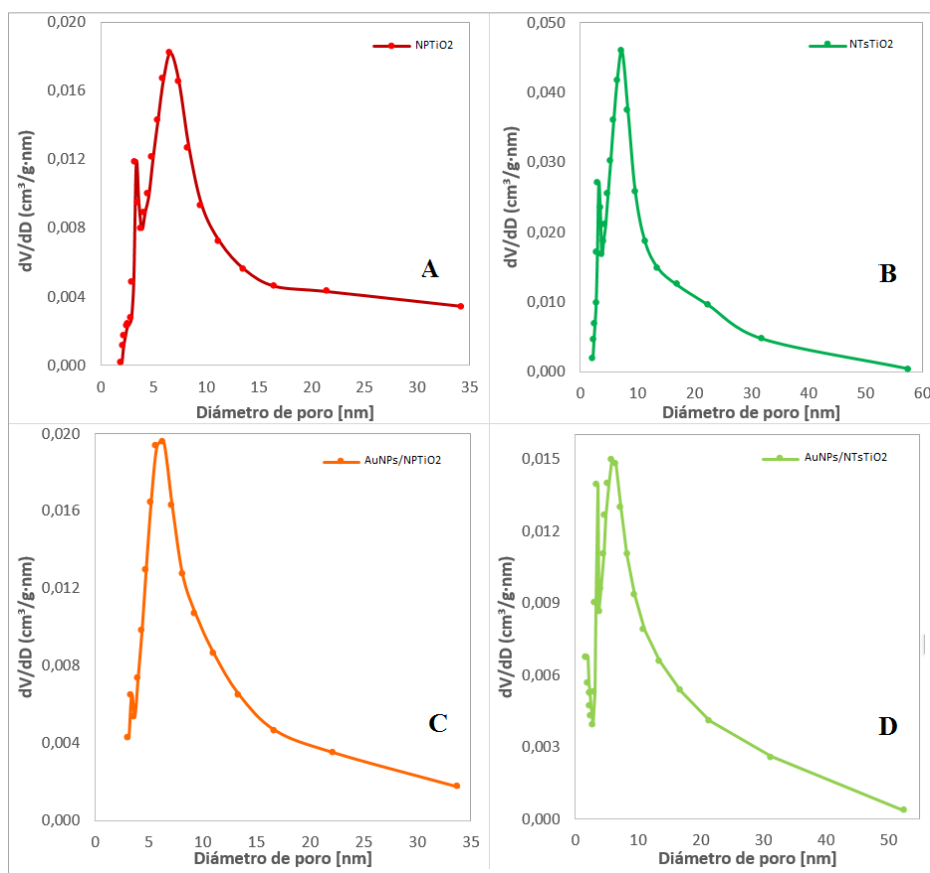


Figura 22. Distribución de tamaños de poro: (A)NPTiO₂, (B)NTsTiO₂, (C)AuNPs/NPTiO₂, (D)AuNPs/NTsTiO₂.

En todos los casos el diámetro promedio del poro se encuentre en un rango de 10 a 13 nm, que corresponde a sólidos mesoporos.

6.2.4 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa. Con el fin de observar si había un cambio significativo en el ancho de banda (E_g) cuando se depositan las AuNPs sobre el NPTiO₂, se midió el espectro UV-Vis de reflectancia difusa, ver figura 23.

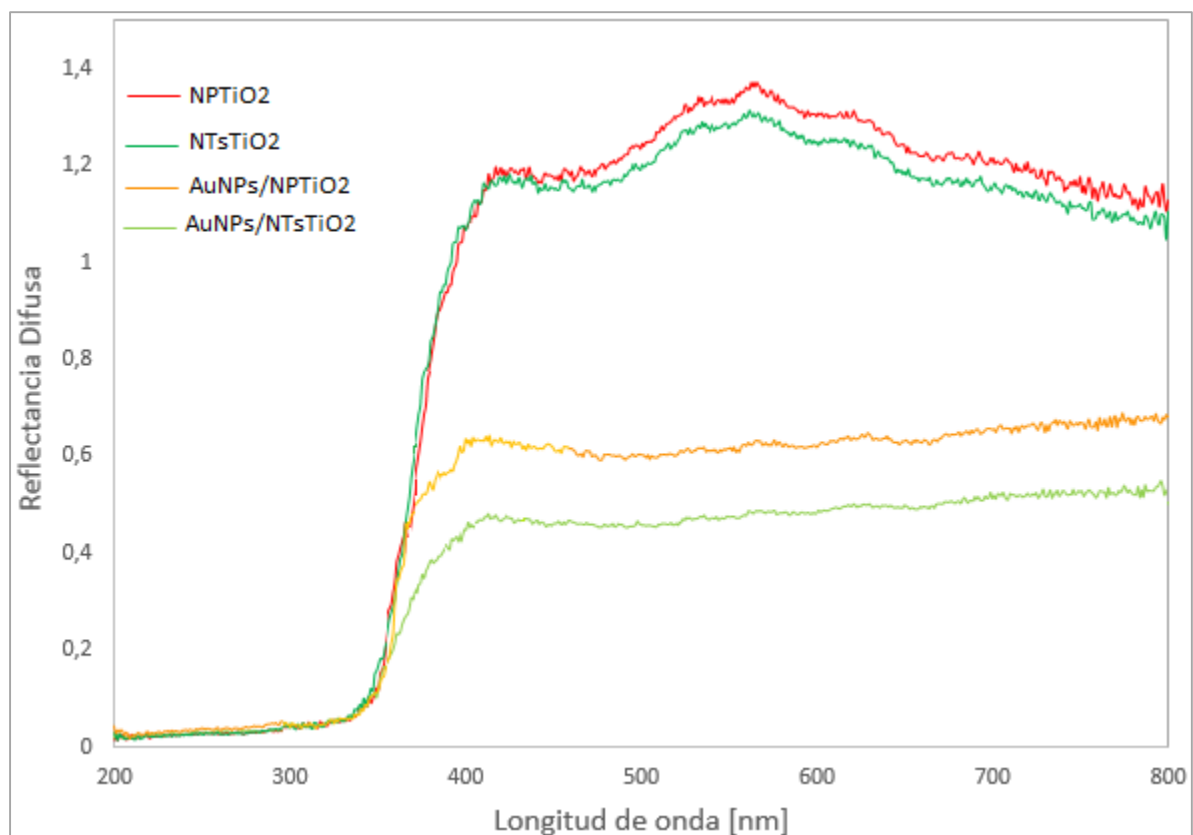


Figura 23. Espectros de Reflectancia Difusa en función de la longitud de onda para: NPTiO₂(rojo) y AuNPs/NPTiO₂(naranja).

La muestra que presentó menor reflectancia difusa en la región visible del espectro fue el catalizador AuNPs/NTsTiO₂, por lo que se esperaría que tenga la mayor absorbancia en la región visible, haciéndolo más activo para radiación visible.

Con el fin de observar si se presentaba plasmón superficial de las AuNPs en el catalizador de AuNPs/NPTiO₂, se incluyó el espectro de absorbancia en función de la longitud de onda, su gráfica se puede observar en la figura 24.

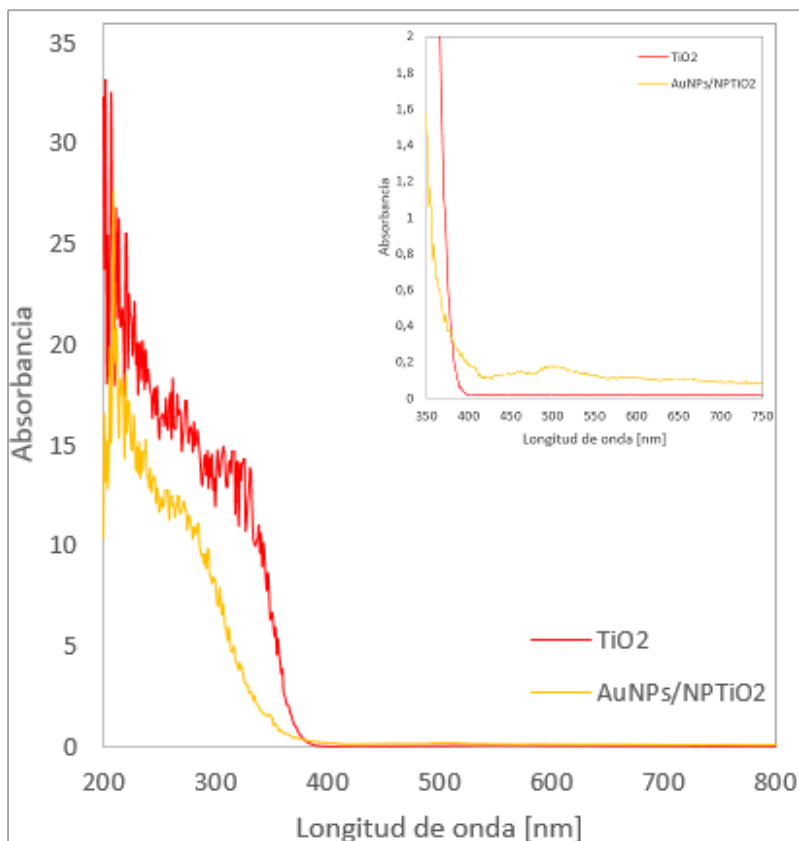


Figura 24. Espectros de Absorbancia en función de la longitud de onda para: NPTiO₂(rojo) y AuNPs/NPTiO₂(naranja).

Cuando se observa el espectro de manera general, el NPTiO₂ presenta mayor absorbancia en la región ultravioleta que el catalizador AuNPs/NPTiO₂, además no se ve plasmón de resonancia superficial de las AuNPs, pero al realizar zoom en la región visible del espectro, el catalizador AuNPs/NPTiO₂ presenta mayor absorbancia en la región visible que el NPTiO₂ y se observa plasmón superficial de las AuNPs entre 500-510 nm. La intensidad de este plasmón superficial es muy baja porque solo se depositó 1% en peso de oro sobre el NPTiO₂.

El valor de band gap para los soportes (NP y NTs de TiO₂) y sus respectivos catalizadores, se calculó por el método de Kubelka-Munk (Wells, 2015), hallando el punto de corte con el eje x de la línea tangente a la curva, ver figura 25 y 26.

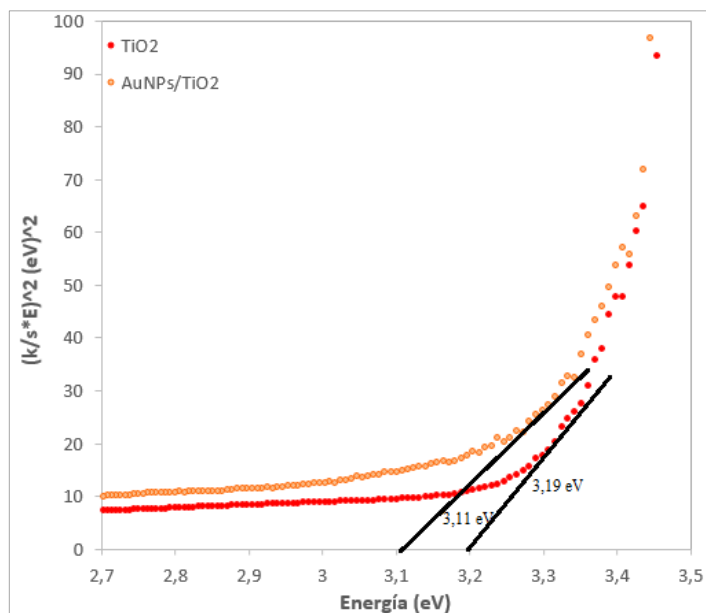


Figura 25. Función de Kubelka y Munk vs la energía del fotón: NPTiO₂(rojo) y AuNPs/NPTiO₂(naranja).

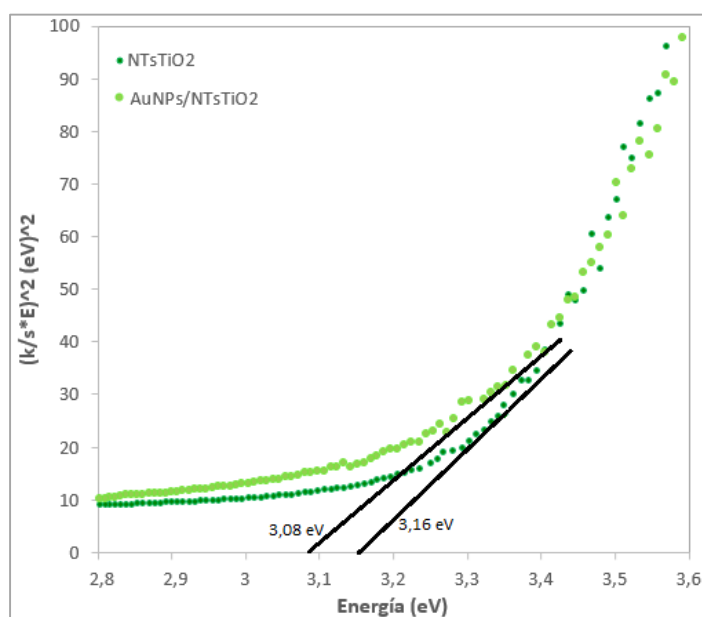


Figura 26. Función de Kubelka y Munk vs la energía del fotón: NTsTiO₂ (Verde oscuro) y AuNPs/NTsTiO₂ (Verde claro).

Se observó que el valor del band gap del NPTiO₂ (3,19 eV), es ligeramente mayor que el de AuNPs/NPTiO₂ (3,11 eV), además los valores del band gap usando NTsTiO₂ (3,16 eV) y AuNPs/NTsTiO₂ (3,08 eV) fueron ligeramente menores que empleando NPTiO₂, según los resultados la adición de AuNPs sobre el TiO₂, disminuye ligeramente el band gap, por lo que se necesitaría menor energía, es decir longitudes de onda desplazadas hacia el visible (400 nm). Se podría decir que el contacto entre las fases provoca una deslocalización de la carga produciendo una recombinación electrónica que favorece el paso de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del TiO₂, dicha bajada de energía podría favorecer las transiciones prohibidas, y se podría suponer que el catalizador podría ser más activo que el TiO₂ para radiación solar.

6.3. Monitoreo de la reacción de oxidación.

6.3.1 Curva de calibración del glicerol. En la tabla 5 se encuentran los tiempos de retención y áreas para los patrones de la curva de calibración del glicerol con sus respectivas concentraciones. Así mismo, se presenta el tiempo de retención y las áreas de la solución de 1,4-dioxano 116 mM, usado como estándar interno (P. I) para cuantificar la relación de área soluto/estándar y mediante la relación de áreas determinar la ecuación lineal.

Tabla 5.

Curva de Calibración para el glicerol.

[Gly] mM	T _R Gly [min]	Área de Gly	T _R P. I [min]	Área de P. I	[Gly] / [P. I]	Área de Gly / Área de P. I
1,6	14,52	4,5x10 ⁴	23,09	5,3x10 ⁵	0,014	0,085
4,1	14,51	1,1x10 ⁵	23,08	5,1x10 ⁵	0,035	0,218
10,2	14,53	2,8x10 ⁵	23,10	5,0x10 ⁵	0,088	0,560
25,6	14,52	7,1x10 ⁵	23,09	5,0x10 ⁵	0,221	1,406
64,0	14,52	1,7x10 ⁶	23,11	4,8x10 ⁵	0,551	3,585
160	14,52	4,1x10 ⁶	23,10	4,5x10 ⁵	1,379	9,057

En la figura 27 se encuentran la curva de calibración del glicerol por el método de patrón interno obtenidos mediante HPLC.

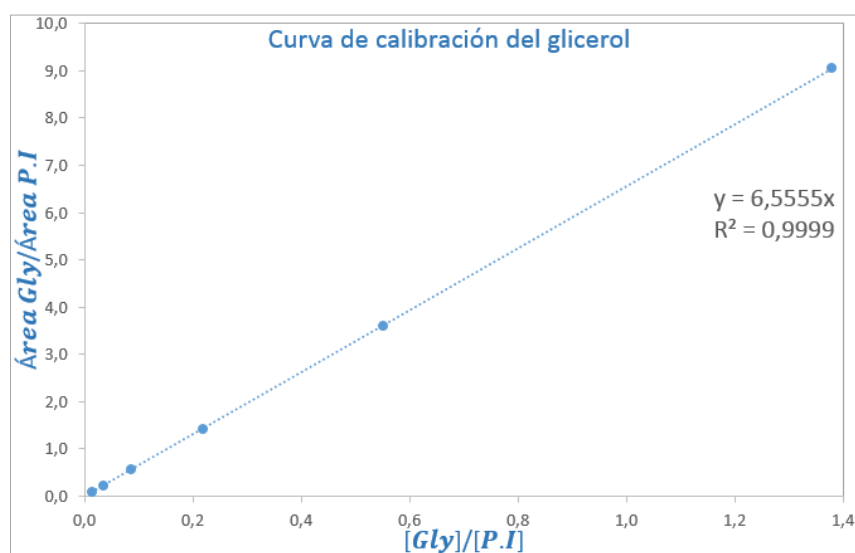


Figura 27. Curva de calibración del glicerol.

Donde:

-y= relación entre áreas del glicerol (Gly) y del patrón interno (P.I)

-x= relación entre las concentraciones del glicerol y del patrón interno([Gly]/[P.I]).

6.4. Oxidación catalítica del glicerol.

Las variables estudiadas durante la oxidación de glicerol incluyeron: blancos, efectos del soporte empleado, concentración de glicerol, tiempo de reacción y energía de la luz de irradiación. Una vez definidas las condiciones óptimas de reacción se realizó un duplicado de la reacción para ver la reproducibilidad de la actividad del catalizador. Los productos de la oxidación fueron identificados por GC-MS.

6.4.1 Condiciones óptimas de reacción. En la figura 28 se observa el porcentaje de conversión de glicerol en función de la concentración acuosa del glicerol: 25,6 mM, 40 mM y 100 mM de glicerol, usando 200 mg AuNPs/NPTiO₂ como catalizador, a 22 °C, con una velocidad de agitación 800 rpm e irradiadas con un láser verde de $\lambda = 530$ nm, con una potencia de 100 mW.

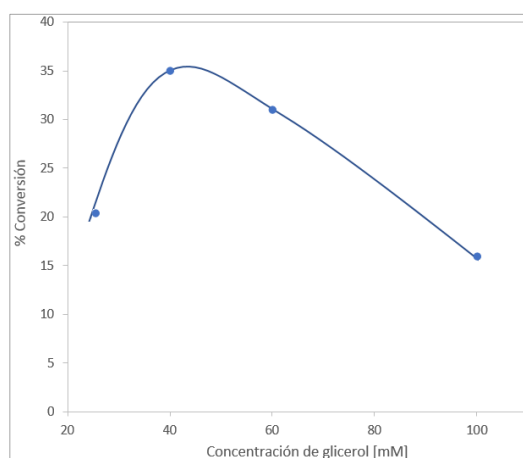


Figura 28. Evaluación de la concentración de glicerol: (A) 25,6 mM, (B) 40 mM, (C) 60mM y (D) 100 mM.

Se observó que la máxima conversión de glicerol se da a una concentración 40 mM y al ir aumentando la concentración del glicerol su conversión disminuye, este comportamiento posiblemente se asocie a la saturación de sitios activos en el catalizador por el sustrato. Además, del efecto sombra que presenta el fotoreactor, ya que la superficie del catalizador no estaría totalmente iluminada.

6.4.2 Efecto de la luz irradiada. En la figura 29 se observa el efecto de la luz irradiada en el porcentaje de conversión de glicerol. Para la oxidación del glicerol se utilizó una solución 40 mM del glicerol, dos lámparas con longitudes de onda de 380 y 450 nm, con una potencia de 10 mW, un láser verde con longitud de onda de 530 nm, con una potencia de 100 mW, el tiempo de reacción fue de 6 horas.

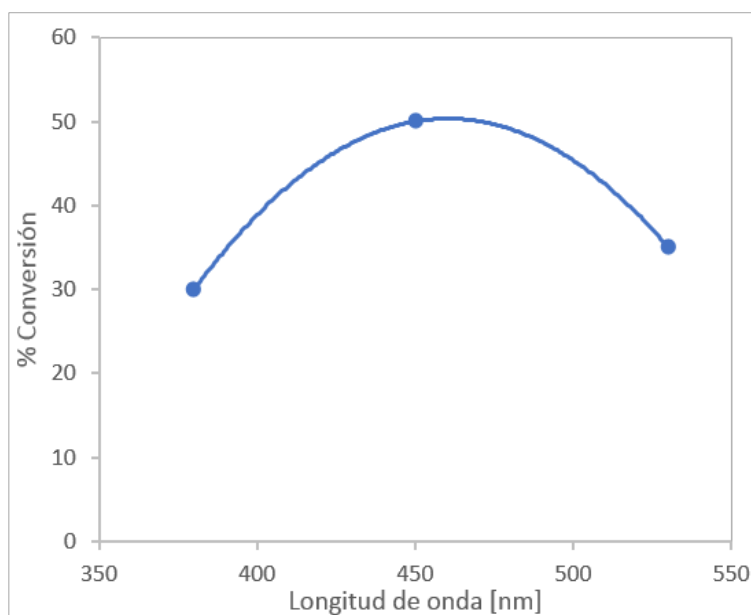


Figura 29. Efecto de la luz irradiada: (A) 380 nm (10 mW), (B) 450 nm (10 mW) y (C) 530 nm (100mW).

En la tabla 6 se observan todos los productos identificados por GC-MS, después de 6 h de oxidación, variando la energía de irradiación.

Tabla 6.

Identificación de los productos de reacción a 380, 450 y 530 nm con AuNPs/TiO₂.

Reacción [nm]	Producto	t _R producto [min]	Área del producto	% Área del producto
380 10 mW	Etilenglicol	4,791	2,1 x 10 ⁶	2,2
	A. Acético	10,861	1,7x 10 ⁶	1,8
	A. Oxálico	14,732	3,3 x 10 ⁷	34,8
	A. Hidroxipirúvico	14,788	5,7 x 10 ⁷	60,1
	A. Meso-oxálico	14,971	1,1 x 10 ⁶	1,1
450 10 mW	Etilenglicol	4,814	1,6 x 10 ⁶	6,4
	A. Oxálico	14,732	1,7 x 10 ⁶	6,9
	A. Hidroxipirúvico	14,809	2,1 x 10 ⁷	84,8
530 100 mW	A. Meso-oxálico	14,971	4,7 x 10 ⁵	1,9
	A. Oxálico	14,735	5,3 x 10 ⁶	7,0
	A. Hidroxipirúvico	14,817	7,0 x 10 ⁷	93

En las tres reacciones se observa que el producto de oxidación mayoritario es el ácido hidroxipirúvico y que la selectividad cambia con respecto a la longitud de onda del fotón incidente. Al usar una lámpara con $\lambda=380$ nm y potencia de 10 mW, activa directamente el TiO₂, formando cinco productos. Al usar una lámpara con la misma potencia (10 mW) pero en el visible ($\lambda=450$ nm), aumenta la selectividad del ácido hidroxipirúvico (del 60% al 85%) y la conversión del glicerol (del 30% al 50%), pero se da la formación de cuatro productos en comparación con la reacción en la que se empleó un láser con una $\lambda=530$ nm y potencia de 100 mW, formando dos productos, con un aumento de la selectividad del ácido hidroxipirúvico (del 85% al 93%), pero

con una menor conversión del glicerol (del 50% al 35%). El cambio de la selectividad se podría explicar basados en el efecto del plasmón de las AuNPs que se manifiesta cuando se irradia con el láser de $\lambda=530$ nm, favoreciendo la transferencia del electrón excitado de las AuNPs hacia el TiO₂. Cuando la longitud de onda se aproxima hacia el visible o se acerca a la longitud del plasmón superficial de las AuNPs, la selectividad hacia el ácido hidroxipirúvico aumenta drásticamente (93 %).

Por otro lado, el aumento en la conversión del glicerol posiblemente se deba a la longitud de onda del fotón y a la potencia de irradiación del láser, a mayor potencia se emiten mayor número de fotones, que con la energía adecuada promueven el electrón excitado, generando una vacante electrónica denominada “hueco”, los huecos pueden reaccionar con el agua formando radicales hidroxilos, capaces de oxidar la materia orgánica para formar radicales y posteriormente los radicales hidroxilos son capaces de atacar consecutivamente a la materia orgánica adsorbida en el catalizador hasta transformarla en CO₂ y H₂O, además los electrones excitados suelen reaccionar con el oxígeno disuelto para formar el radical superóxido. Debido a que el objetivo es realizar foto-oxidación selectiva del glicerol, se realizó todos los experimentos con el láser verde.

6.4.3 Variación del tiempo de oxidación. Con el fin de observar sí la conversión de glicerol y la selectividad de la reacción cambiaba en el tiempo, se realizaron mediciones a 3, 6 y 12 horas para una solución 40 mM de glicerol, irradiación con luz láser de 530 nm y 200 mg de AuNPs/NPTiO₂.

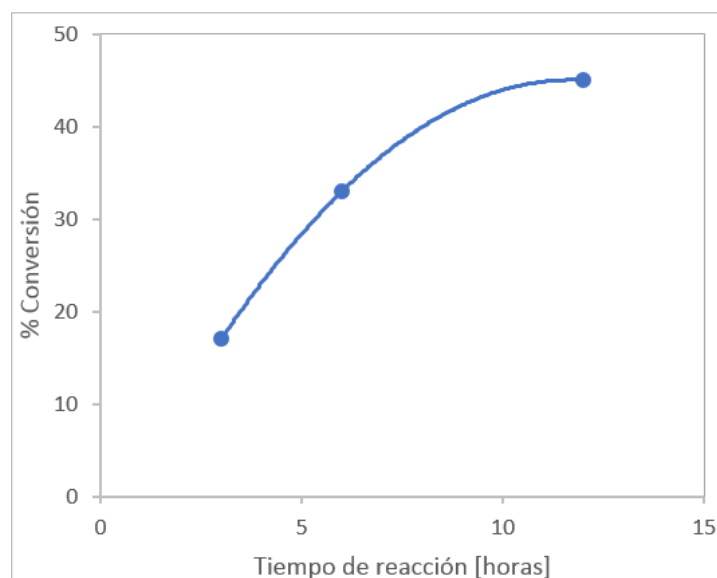


Figura 30. Efecto del tiempo de reacción: (A) 3 h, (B) 6 h y (C) 12 h.

En la tabla 7 se encuentran todos los productos identificados por GC-MS, durante la foto-oxidación del glicerol a 3, 6 y 12 horas de reacción.

Tabla 7.

Identificación del producto de reacción a 3, 6 y 12 horas con AuNPs/NPTiO₂.

Reacción [horas]	Producto	t _R producto [min]	Área producto	% Área del producto
3	Dihidroxiacetona	10,614	1,2 x 10 ⁵	19,4
	A. Hidroxipirúvico	12,342	5,0 x 10 ⁵	80,6
6	A. Oxálico	12,245	1,2 x 10 ⁵	9,8
	A. Hidroxipirúvico	12,358	1,1 x 10 ⁶	90,2
12	A. Oxálico	12,242	5,2 x 10 ⁵	19,5
	A. Hidroxipirúvico	12,347	2,1 x 10 ⁶	78,6
	A. Meso-oxálico	12,585	5,2 x 10 ⁴	1,9

Se observó un aumento en la conversión del glicerol a medida que transcurría el tiempo. A 3 horas se obtenía una conversión de glicerol del 16,8 % con una selectiva hacia el ácido hidroxipirúvico del 80,6 %, a 6 horas de reacción se obtenía una conversión del 33,1 % con una selectiva hacia el ácido hidroxipirúvico de 90,2 %, y transcurrido 12 horas de reacción se obtuvo mayor conversión del 44,7 %, pero disminuyó la selectividad del ácido hidroxipirúvico a 78,6 %. Además, se formó otro producto (ácido meso-oxálico), según los resultados obtenidos por GC-MS, la selectividad fue mayor cuando el tiempo de oxidación era de 6 horas, por lo cual, todos los ensayos se hicieron durante 6 horas de reacción.

6.4.4 Blancos de Reacción. Los blancos se realizaron manteniendo la concentración acuosa de glicerol en 40 mM, temperatura en 22 °C, lámpara de radiación con una $\lambda = 530$ nm, con una potencia de 100 mW y 6 horas de reacción. La figura 29 se muestran los resultados obtenidos.

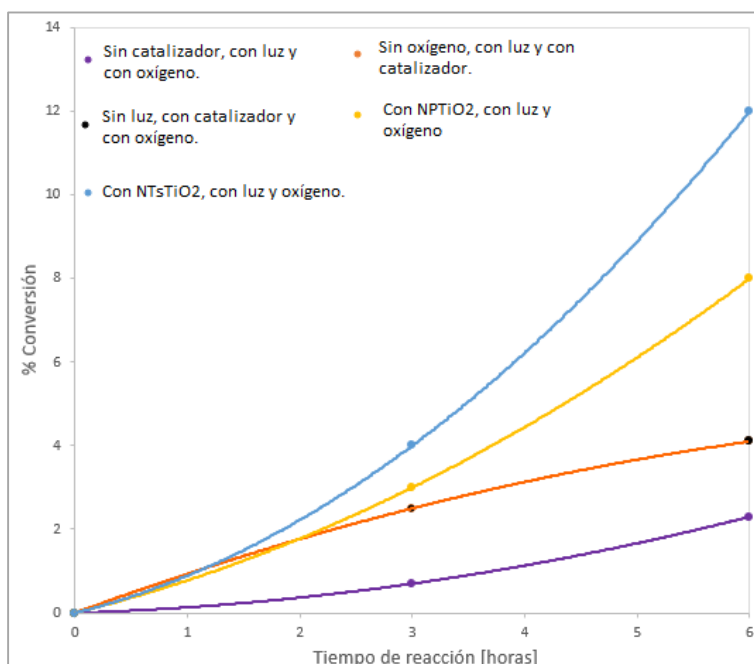


Figura 31. Variación del porcentaje de conversión de glicerol en blancos de reacción.

Se observó que las reacciones en las cuales se suprimió: el catalizador, el oxígeno o luz, la conversión del glicerol fue muy baja (menor al 4 %) y para las reacciones realizadas con oxígeno, luz y soporte (nanopolvo o nanotubos) de TiO_2 , se dió una conversión de glicerol del 8 % con nanopolvo de TiO_2 y 12 % con nanotubos de TiO_2 . Según lo anterior la reacción del glicerol se está llevando a cabo por una foto-oxidación catalítica, ya que requiere luz, oxígeno y catalizador para aumentar su conversión.

6.4.5 Reacción con los nanocatalizadores AuNPs/NPTiO₂ y AuNPs/NTsTiO₂. Se realizó la oxidación del glicerol por parte de AuNPs/ TiO_2 y AuNPs/NTs TiO_2 , lo cual nos permite ver si hay un efecto de la estructura del TiO_2 , teniendo en cuenta que presentan una diferencia de área superficial y depositando la misma cantidad de Au. La reacción se realizó con una concentración de glicerol de 40 mM, a 22 °C, irradiando con un láser de 530 nm, con una potencia de 100 mW, durante 6 h reacción, ver figura 32.

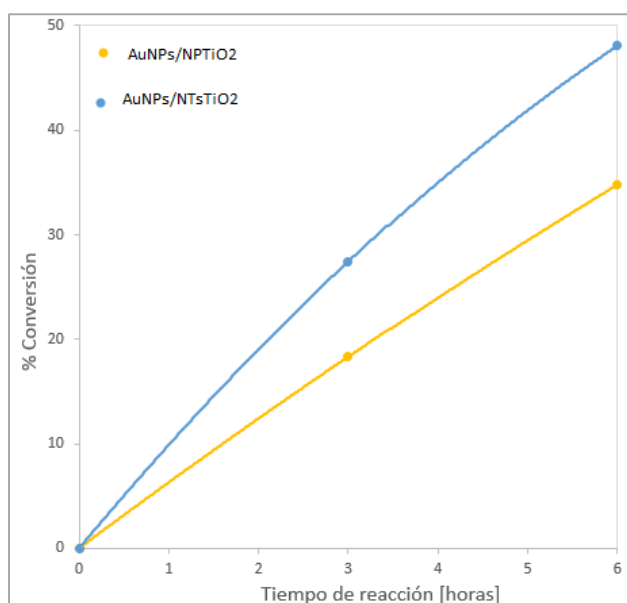


Figura 32. Efecto del área superficial del catalizador en la reacción.

En la tabla 8 se encuentran los productos identificados por GC-MS después de 6 h de reacción, usando nanopolvo y nanotubos de TiO₂.

Tabla 8.

Identificación del producto de reacción a 6 h con AuNPs/TiO₂ y AuNPs/NTsTiO₂.

Reacción	Producto	t _R producto [min]	Área producto	% Área producto
AuNPs /	A. Oxálico	14, 735	5, 3 x 10 ⁶	7,0
NPTiO ₂	A. Hidroxipirúvico	14, 817	7,0x 10 ⁷	93
AuNPs /	A. Oxálico	14, 734	1,1x 10 ⁶	6,0
NTsTiO ₂	A. Hidroxipirúvico	14,804	1,8x 10 ⁷	94

Dado que el soporte con mayor área superficial permite que las AuNPs se dispersan por toda la superficie del soporte, teniendo en cuenta que ambos soportes presentan el mismo porcentaje de Au (1% en peso) y que el porcentaje de conversión de AuNPs/NTsTiO₂ fue del 48%, en cambio para AuNPs/NPsTiO₂ fue del 32%.

Al usar dos soportes con diferentes propiedades texturales, se observó que presentan la misma selectividad hacia el ácido hidroxipirúvico (mayor de 90%), lo cual indica que la reacción ocurre en la superficie y que está determinada por la presencia de las AuNPs depositadas en la superficie.

6.4.6 Reacción en ausencia y con presencia de oxígeno. Se realizó la reacción en ausencia de O₂ durante 3 h pasando N₂ por el reactor y en las mismas condiciones (200 mg AuNPs/NPTiO₂, 22 °C, 800 rpm, luz láser verde de $\lambda = 530$ nm, potencia de 100mW), luego de 3 h de reacción se permite el ingreso de oxígeno molecular y se dejó reaccionar otras 3 h más. Ver figura 33.

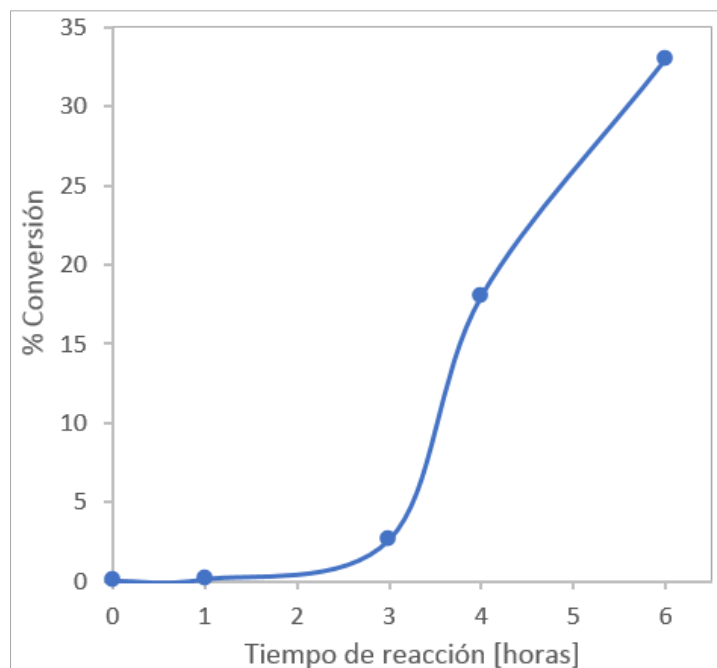


Figura 33. Oxidación del glicerol con AuNPs/NPTiO₂ en presencia de N₂ durante 3 horas seguido de 3 h con atmósfera de O₂.

La ausencia de oxígeno molecular no permite una oxidación significativa del glicerol, ya que la conversión fue muy baja, quizás asociada a la presencia de radicales. Cuando está presente el O₂ el porcentaje de conversión aumentó significativamente. La presencia del O₂ favorece la oxidación catalítica del glicerol, según la literatura la absorción de fotones permite la oscilación colectiva del plasmón superficial de las AuNPs favoreciendo la transferencia de electrones a la banda de conducción del TiO₂, y facilita la reducción del oxígeno molecular previamente adsorbido, formando especies reactivas de oxígeno como el radical superoxo e hidroxilo. (Nosaka & Nosaka, 2017).

6.5 Selectividad de las reacciones de oxidación del glicerol.

En la tabla 9 se indican los productos observados, identificados mediante GC-MS, en la oxidación del glicerol, al variar la longitud de onda de la lámpara.

Tabla 9.

Foto-oxidación catalítica del Glicerol a 22°C.

Reacción	t _{Rx} [h]	% Conv	% Selectividad					
			Gliceraldehído (DHA)	A. Acético	Etilenglicol	A. meso- oxálico	A. hidróxi pirúvico	A. Oxálico
380 nm	6	30	0	1,8	2,2	1,1	60,1	34,8
450 nm	6	50	0	0	6,4	1,9	84,8	6,9
530 nm	6	35	0	0	0	0	93	7
AuNPs/ NPTiO ₂	3	17	8	0	0	0	92	0
	6	33	0	0	0	0	90	10
AuNPs/ NTsTiO ₂	6	48	0	0	0	0	92	8

Se puede observar que a medida que la longitud de onda se acerca al plasmón superficial de las AuNPs, la selectividad de la reacción aumentó hacia el ácido hidroxipirúvico, resaltando el hecho que la reacción ocurre en la superficie, y se manifiesta para las reacciones en la que se usó: luz visible (530 nm), 6 horas de reacción y los catalizadores AuNPs/NPTiO₂ y AuNPs/NTsTiO₂, cuya selectividad fue mayor al 90 % y el soporte que presentó mayor área superficial fueron los nanotubos de TiO₂ que se relaciona directamente con mayor conversión de glicerol para un catalizador que presenta el mismo porcentaje de oro.

6.6 Esquema de la foto-oxidación catalítica del glicerol.

El mecanismo para la foto-oxidación del glicerol resulta complejo porque implica identificar el flujo de los pares de electrones, intermedios y etapas de reacción que incluyen: ruptura de enlaces C-C y alta sensibilidad de la estructura a la selectividad inicial de la oxidación de glicerol hacia la oxidación del alcohol primario o secundario.

Como consecuencia de lo anterior, solo se planteó el esquema de reacción según los productos identificados por GC-MS a 3, 6 y 12 horas de foto-oxidación catalítica del glicerol, ver apéndice G. A 3 horas de reacción se identificó la dihidroxiacetona (DHA), producto de la oxidación del grupo hidroxilo secundario del glicerol, que seguidamente se pudo haber oxidado en unos de los grupos hidroxilo primarios de la DHA, para la formación del ácido hidroxipirúvico (HPA), presentando una selectividad del 80, 6%. A 6 horas de reacción se formó el ácido oxálico (OA), aumentó la concentración del HPA y la selectiva aumentó al 90, 2%, además, desapareció la DHA. Trascurridas 12 horas de reacción se identificó el ácido meso-oxálico (MOA) con una selectividad del 1,9%, posiblemente proviene de la oxidación del ácido hidroxipirúvico, con un aumento de la selectividad del 9,8 % al 19,5 % hacia el ácido oxálico (OA), posiblemente el aumento del ácido oxálico se deba a la descarboxilación del ácido meso-oxálico. Finalmente se puede decir que la DHA sería el primer producto intermedio soluble y estable de la reacción, ya que después de 3 horas de reacción desapareció. Además, el ácido meso-oxálico tiende a descarboxilarse para dar formación del ácido oxálico. Según estos resultados, los obtenidos por García, Kolb, van and et al, 2016 y los resultados obtenidos por Brainer, Sales, Medeiros and et al, 2014; un posible esquema de reacción se muestra en la figura 34, empleando una solución acuosa 40 mM de glicerol,

irradiación a una longitud de 530 nm, oxígeno molecular y un catalizador de AuNPs/TiO₂, durante 6 horas de reacción.

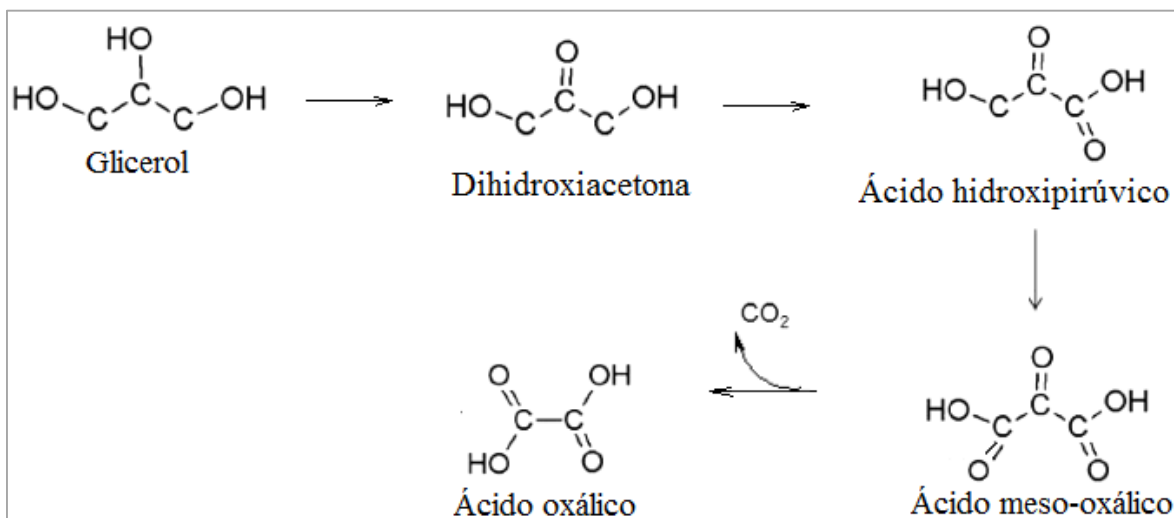


Figura 34. Esquema de la foto-oxidación catalítica del glicerol.

7. Conclusiones

Las micelas inversas de AOT/Ciclohexano permiten la síntesis controlada de AuNPs esféricas con un tamaño promedio en solución de $2,9 \pm 0,4$ nm.

El método empleado para la deposición de las nanopartículas de oro sobre los soportes resulta eficiente, porque las AuNPs en su mayoría se encuentran dispersas sobre el TiO₂, con un ligero aumento en el diámetro de partícula de $4,3 \pm 0,6$ nm para AuNPs/NPTiO₂ y $4,2 \pm 0,8$ nm para AuNPs/NTsTiO₂.

Se evidenció la oxidación selectiva de la solución acuosa de glicerol en ácido hidroxipirúvico en presencia del catalizador AuNPs/TiO₂, empleando O₂ y luz visible a 530 nm.

Se observó que el catalizador con mayor actividad (48 % de conversión) fue AuNPs/NTsTiO₂, quien presentó mayor área superficial con respecto al soporte de NPTiO₂ y presentaban la misma cantidad de Au, indicando que la reacción ocurre en la superficie del catalizador y que el plasmón superficial favorece la selectividad de la reacción hacia el ácido hidroxipirúvico.

8. Recomendaciones

Según los resultados observados en el presente trabajo se recomienda:

- Usar dióxido de titanio con mayor área superficial, para estudiar el efecto del área en el aumento de la actividad catalítica en la conversión de glicerol y evaluar su reuso.
- Estudiar la dispersión de las AuNPs en el soporte por quimioadsorción con CO.
- Preparar NPs de menor tamaño (< 2 nm) y analizar el efecto del plasmón superficial en la actividad y en la formación de las especies reactivas de oxígeno responsables de la conversión de glicerol.

9. Divulgación de Resultados

Los resultados obtenidos en este proyecto fueron presentados en:

Modificación del tamaño de AuNPs sintetizadas en micelas inversas de AOT. Jane Angelica Neira Dulcey, Diana Blach Vargas y Fernando Martínez Ortega. Semana Internacional de la Ciencia: Retos del siglo XXI, del 17 al 21 de septiembre de 2018. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga - Colombia. Modalidad Póster.

Foto-oxidación Plasmónica del Glicerol con Nanopartículas de Oro Depositadas sobre Dióxido de Titanio. Neira Dulcey, Jane; Blach Vargas, Diana; Martínez Ortega, Fernando. II Congreso de Química del Caribe Internacional, del 27 de febrero al 01 de marzo, 2019. Universidad del Atlántico-sede norte, Barranquilla - Colombia. Modalidad Póster.

Referencias Bibliográficas

- Adán, M. (2008). Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 y Fe-TiO_2 para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- Bagwe, R and Khilar, K. (2000). Effects of Intermicellar Exchange Rate on the Formation of Silver Nanoparticles in Reverse Microemulsions of AOT. *Langmuir*, 16(3), pp.905-910. Recuperado de: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la980248q>.
- Beltrame, M y Sepúlveda, J. (2013). Oxidación parcial de glicerol a dihidroxiacetona con peróxido de hidrogeno catalizada por cromita de cobre. Asociación Argentina de Ingenieros Químicos. Recuperado de: http://www.aaiq.org.ar/SCongresos/trabajosCongreso/04_25/formCrCongreso/VerAbstract.php?id_congreso=4&id_abstract=1502.
- Berlanga, M. (2013). Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica Madrid. Recuperado de: https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/660464/berlanga_mora_isadora.pdf?sequence=1.
- Bianchi, C, Canton, P, Dimitratos, N, Porta, F and Prati, L. (2005). Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catalysis Today*, 102-103, 203-212. doi: 10.1016/j.cattod.2005.02.003.
- Bond, G, Sermon, P, Webb, G, Buchanan, D and Wells, P. (1973). Hydrogenation over supported gold catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), p.444b.
- Brainer, J., Sales, D., Medeiros, E., Lima Filho, N and Abreu, C. (2014). Wet oxidation of glycerol into fine organic acids: catalyst selection and kinetic evaluation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(4), 913-923. doi: 10.1590/0104-6632.20140314s00002655

- Briggs, D. (1998). *Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS*. Cambridge University Press.
- Chau, C, Wu, S and Yen, G. (2007). The development of regulations for food nanotechnology. *Trends in Food Science & Technology*, 18(5), p. 269–280. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224407000428>.
- Christoforidis, K and Fornasiero, P. (2017). Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. *Chem Cat Chem*, 9(9), pp.1523-1544.
- Daniel, M and Astruc, D. (2004). *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications. Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology*. *Chem Inform*, 35(16), pp.293-296.
- De Ávila, G, Realpe, Á, Duran, J, Acevedo, M & Bonfante, H. (2016). Bioconversión de glicerol a dihidroxiacetona usando un proceso fedbatch mediante fermentación con *Gluconobacteroxydans*. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 17(3), 331-341.
- De Lamo, S. (2015). *Obtención y caracterización de nanopartículas de oro a partir de mostos*. Universidad de Valladolid: España.
- De Santiago, C. (2015). *La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas.
- Eastoe, J, Hollamby, M and Hudson, L. (2006). Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130, pp.5-15.
- Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. (Fedepalma, 2008). *Tecnologías para la obtención de oleoquímicos provenientes del aceite de palmiste*. Recuperado de: <http://publicaciones.fedepalma.org/index.php/boletines/article/viewFile/10507/10497>.
- Federación Nacional de Biocombustible de Colombia (2016). *Estadísticas: Plantas productoras de biodiesel en funcionamiento*. Recuperado de: http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm.

- Federación Nacional de Biocombustible de Colombia (2016). Estadísticas: Precios de Biodiesel. Recuperado de: <http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-precios-titulo-Biodiesel.htm>.
- Fordham, P., Besson, M and Gallezot, P. (1995). Selective catalytic oxidation of glyceric acid to tartronic and hydroxypyruvic acids. *Applied Catalysis A: General*, 133(2), L179-L184. doi: 10.1016/0926-860x (95)00254-5.
- Fujishima, A and Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), pp.37-38.
- García, A, Kolb, M., van Nierop, C, Vos, J., Birdja, Y and et al. (2016). Strong Impact of Platinum Surface Structure on Primary and Secondary Alcohol Oxidation during Electro-Oxidation of Glycerol. *ACS Catalysis*, 6(7), 4491-4500. doi: 10.1021/acscatal.6b00709
- García, R., Besson, M and Gallezot, P. (1995). Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals. *Applied Catalysis A: General*, 127(1-2), 165-176. doi: 10.1016/0926-860x (95)00048-8.
- Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- Jana, N., Gearheart, L and Murphy, C. (2001). Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Advanced Materials*, 13(18), 1389-1393. doi: 10.1002/1521-4095(200109)13:18<1389::aid-adma1389>3.0.co;2-f.
- Khlebtsov, B and Khlebtsov, N. (2011). On the measurement of gold nanoparticle sizes by the dynamic light scattering method. *Colloid Journal*, 73(1), pp.118-127.
- Kimling, J, Maier, M, Okenve, B, Kotaidis, V, Ballot, H. and Plech, A. (2006). Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32), pp.15700-15707.

- López, D, Lozada, W, Blanco, S, Durán, G, Madriz, L, & Vargas, R. (2011). Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO₂ nanoestructurado. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(4), 47-58.
- Mallat, T and Baiker, A. (1994). Oxidation of alcohols with molecular oxygen on platinum metal catalysts in aqueous solutions. *Catalysis Today*, 19(2), 247-283. doi: 10.1016/0920-5861(94)80187-8.
- Martínez, E, Sakatani, Y, Boissière, C, Grosso, D, Fuertes, A, Fraxedas, J and Sánchez, C. (2007). Nanostructured Titanium Oxynitride porous thin films as efficient visible-active photocatalysts. *Advanced Functional Material*, pp17-26.
- Mota, C, Silva, C, & Gonçalves, V. (2009). Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Retrieved from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300008.
- Nosaka, Y and Nosaka, A. (2017). Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 117(17), pp.11302-11336. Recuperado de: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.7b00161>.
- Oswald, S. (2013). X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1, pp.1-2.
- Pérez, I & Picot, M. (2007). Catalizadores de oro y sus aplicaciones en reacciones de formación de enlaces CC, CN y CO (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Pina, C, Falletta, E and Rossi, M. (2015). Chapter 5 Gold-Based Catalysts. In *Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation*. The Royal Society of Chemistry. (pp. 133–154). Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1039/9781782621652-00133>.
- Qiu, J and Wei, W. (2014). Surface Plasmon-Mediated Photothermal Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(36), pp.20735-20749.
- Rivera, V, Ferri, F and Marega, E. (2012). Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions. *Plasmonics. Principles and Applications*, 1, pp.283-285. ISBN 978-953-51-0797-2.

- Sánchez, F, Gómez, H & Corvillo, P. (2014). Estudio de la fotorrespuesta a la luz visible de nanopartículas de oro depositadas sobre óxido de titanio.
- Schünemann, S, Dodekatos, G and Tüysüz, H. (2015). Mesoporous silica supported Au and AuCu nanoparticles for surface plasmon driven glycerol oxidation. *Chemistry of Materials*, 27(22), p. 7743-7750. Recuperado de: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.chemmater.5b03520>.
- Sharma, S, Yadav, N, Chowdhury, P, and Ganguli, A. (2015). Controlling the Microstructure of Reverse Micelles and Their Templating Effect on Shaping Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(34), 11295–11306. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03063>.
- Sigma-Aldrich. (2017). Sigma-Aldrich Chemistry. [Online] Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html> [Accessed 5 Nov. 2017].
- Skrzyńska, E, Ftouni, J, Girardon, J, Capron, M., Jallowiecki, L, Paul, J and Dumeignil, F. (2012). Quasi-Homogeneous Oxidation of Glycerol by Unsupported Gold Nanoparticles in the Liquid Phase. *ChemSusChem*, 5(10), 2065–2078. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200173>.
- Tsukamoto, D, Shiraishi, Y, Sugano, Y, Ichikawa, S, Tanaka, S. and Hirai, T. (2012). Gold Nanoparticles Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO₂ Particles as Active Plasmonic Photocatalysts for Aerobic Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 134(14), pp.6309-6315.
- Wells, B. (2015). Bandgap measurements of nonspecular materials using a bifurcated fiber optic method of diffuse reflectance. Universidad Estatal de Oregon. USA.
- Williams, D and Barry, C. (2009). Carter: Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer.

Apéndices

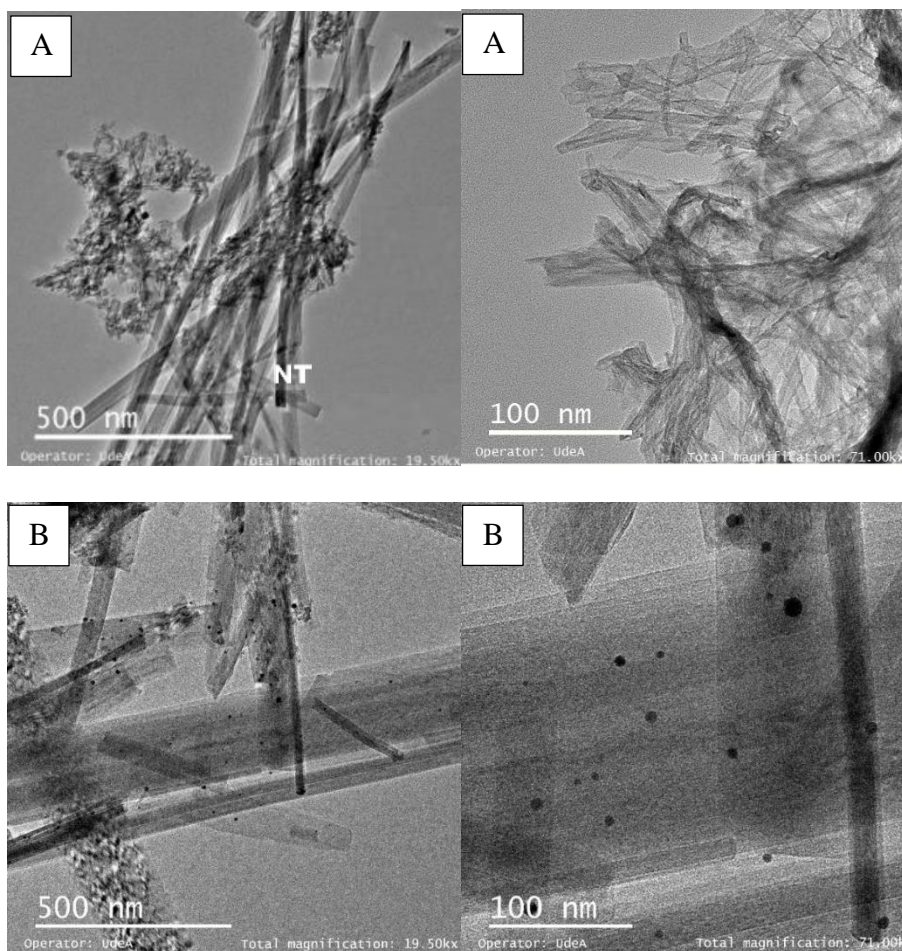
Apéndice A. Micrografías TEM de nanotubos de TiO_2 y AuNPs/Nanotubos de TiO_2 .

Figura A. Micrografías TEM de: (A)NTs TiO_2 y (B)AuNPs/ NTs TiO_2 .

Apéndice B. Cromatogramas de la curva de calibración del glicerol por el método del estándar interno, medido en un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC).

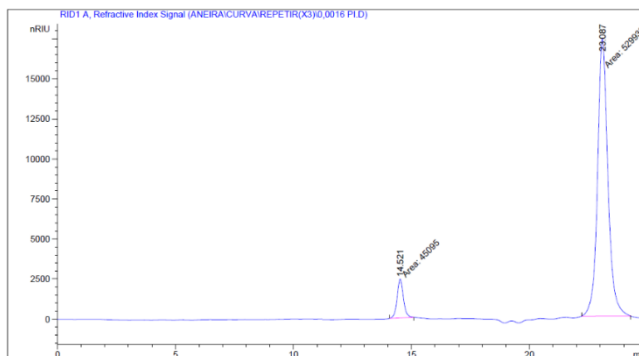


Figura B. Cromatograma para solución acuosa de glicerol 0,0016 M.

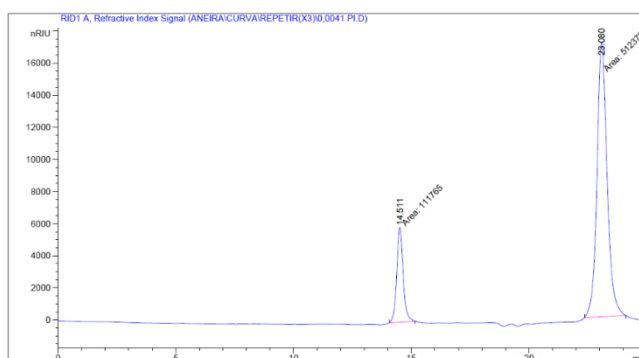


Figura C. Cromatograma para solución acuosa de glicerol 0,0041 M.

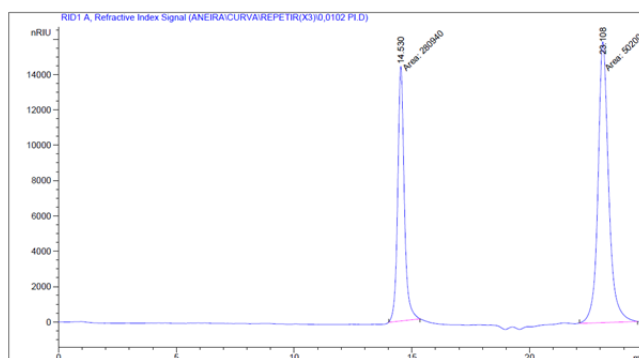


Figura D. Cromatograma para solución acuosa de glicerol 0,0102 M.

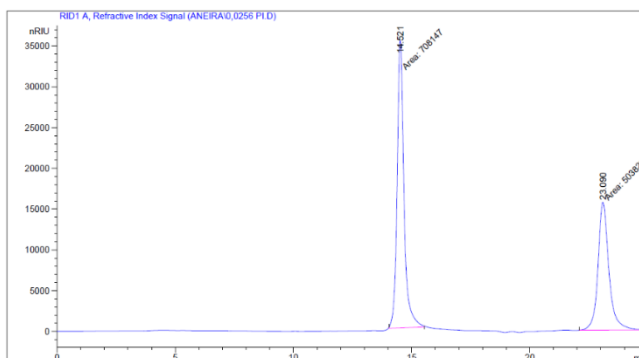


Figura E. Cromatograma para solución acuosa de glicerol 0,0256 M.

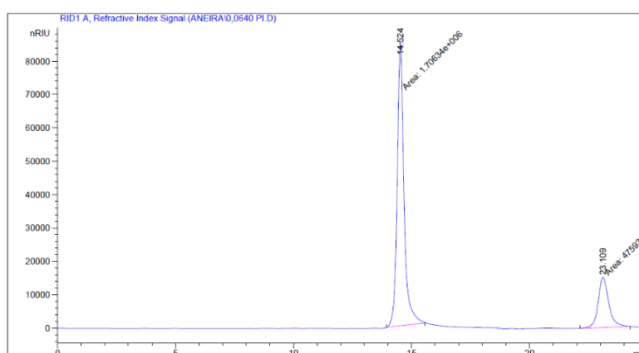


Figura F. Cromatograma para solución acuosa de glicerol 0,0640 M.

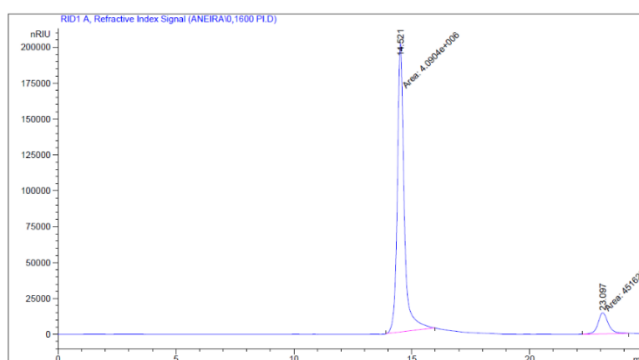


Figura G. Cromatograma para solución acuosa de glicerol 0,1600 M.

Apéndice C. Tabla general de las condiciones óptimas de reacción.

R_x	t_{Rx}[h]	t_r Gly [min]	Área Gly	t_r P. I [min]	Área P. I	Gly [mM]	% Conv. Gly
25,6 mM de Gly	0	14,52	7,3x 10 ⁵	23,09	5,0x10 ⁵	26,77	0,0
	6	14,51	5,8x 10 ⁵	23,09	5,0x10 ⁵	21,15	21,0
40 mM de Gly	0	14,51	9,8x 10 ⁵	23,06	4,9x10 ⁵	36,46	0,0
	6	14,52	6,9x 10 ⁵	23,06	5,0x10 ⁵	25,05	31,3
60 mM de Gly	0	14,51	1,6x 10 ⁶	23,06	5,0x10 ⁵	59,01	0,0
	6	14,52	1,1x 10 ⁶	23,06	5,0x10 ⁵	40,54	31,3
100 mM de Gly	0	14,55	2,8x 10 ⁶	23,02	4,9x10 ⁵	103,6	0,0
	6	14,56	2,3x 10 ⁶	23,02	5,0x10 ⁵	87,13	15,9
380 nm	0	14,53	9,5x 10 ⁵	23,09	4,9x10 ⁵	35,30	0,0
	6	14,52	6,9x 10 ⁵	23,09	5,1x10 ⁵	24,64	30,2
450 nm	0	14,51	1,0x 10 ⁶	23,02	5,0x10 ⁵	36,96	0,0
	6	14,52	5,1x 10 ⁵	23,02	5,0x10 ⁵	18,57	49,8
530 nm	0	14,51	9,5x 10 ⁵	23,02	4,9x10 ⁵	34,63	0,0
	6	14,53	6,3x 10 ⁵	23,02	5,0x10 ⁵	22,58	34,8
AuNPs/NPTiO ₂	0	14,53	1,1x 10 ⁶	23,02	5,0x10 ⁵	39,05	0,0
	3	14,50	8,9x 10 ⁵	23,02	5,0x10 ⁵	32,49	16,8
	6	14,53	7,2x 10 ⁵	23,02	5,0x10 ⁵	26,12	33,1
	12	14,53	5,9x 10 ⁵	23,02	5,0x10 ⁵	21,59	44,7

Apéndice D. Tabla general de los blancos de reacción.

Reacción	$t_{Rx}[h]$	t_r Gly [min]	Área Gly	t_r P. I [min]	Área P. I	Gly [mM]	% Conv. Gly
Sin catalizador	0	14,51	$1,0 \times 10^6$	23,02	$4,9 \times 10^5$	36,22	0,0
	3	14,52	$1,0 \times 10^6$	23,04	$4,9 \times 10^5$	36,11	0,5
	6	14,52	$1,0 \times 10^6$	23,04	$4,9 \times 10^5$	35,39	2,3
Sin oxígeno	0	14,53	$9,7 \times 10^5$	23,05	$4,9 \times 10^5$	35,01	0,0
	3	14,53	$9,6 \times 10^5$	23,04	$5,0 \times 10^5$	34,14	2,5
	6	14,53	$9,6 \times 10^5$	23,04	$5,1 \times 10^5$	33,58	4,1
Sin Luz	0	14,51	$9,4 \times 10^5$	23,06	$4,9 \times 10^5$	34,13	0,0
	3	14,52	$9,3 \times 10^5$	23,06	$5,0 \times 10^5$	33,39	2,2
	6	14,52	$9,1 \times 10^5$	23,06	$5,0 \times 10^5$	32,67	4,2
NPTiO ₂	0	14,52	$1,0 \times 10^6$	23,09	$4,9 \times 10^5$	37,63	0,0
	3	14,52	$1,0 \times 10^6$	23,09	$5,0 \times 10^5$	36,61	2,7
	6	14,51	$9,5 \times 10^5$	23,09	$5,0 \times 10^5$	34,58	8,1
NTsTiO ₂	0	14,52	$1,0 \times 10^6$	23,09	$5,0 \times 10^5$	37,09	0,0
	3	14,52	$9,8 \times 10^5$	23,09	$5,0 \times 10^5$	35,64	3,9
	6	14,53	$9,0 \times 10^5$	23,09	$5,0 \times 10^5$	32,71	11,8

Apéndice E. Tabla general de los nanocatalizadores AuNPs/NPTiO₂ y AuNPs/NTsTiO₂ en la conversión del glicerol.

Reacción	t _{Rx} [h]	t _r Gly [min]	Área Gly	t _r P. I [min]	Área P. I	Gly [mM]	% Conv. Gly
<i>AuNPs/ NPTiO₂</i>	0	14,51	9,5x 10 ⁵	23,02	4,9x10 ⁵	34,63	0,0
	3	14,53	7,9x 10 ⁵	23,02	5,0x10 ⁵	28,29	18,3
	6	14,53	6,3x 10 ⁵	23,02	5,0x10 ⁵	22,58	34,8
<i>AuNPs/NTsTiO₂</i> 2	0	14,53	1,1x 10 ⁶	23,02	5,0x10 ⁵	40,04	0,0
	3	14,50	8,0x 10 ⁵	23,02	5,0x10 ⁵	29,08	27,4
	6	14,53	5,9x 10 ⁵	23,02	5,0x10 ⁵	20,78	48,1

Apéndice F. Cromatogramas obtenidos por GC-MS para la identificación de los productos de foto-oxidación del glicerol con diferente luz de irradiación.

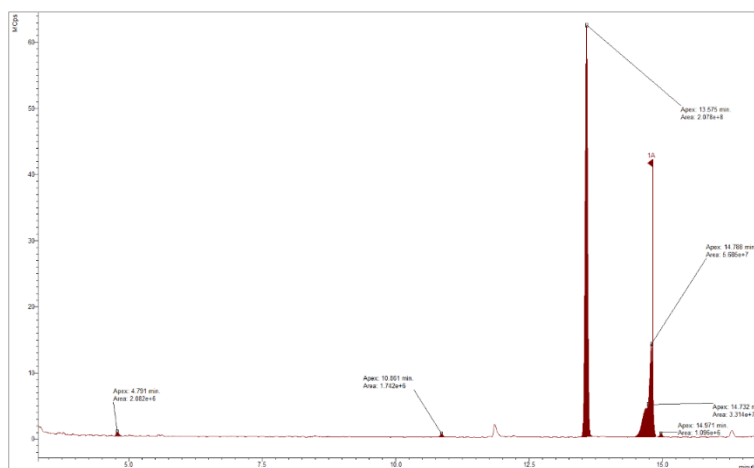


Figura H. Cromatograma obtenido por GC-MS de los productos de la reacción irradiados con una lámpara UV de 380 nm (potencia de 10 mW), durante 6 horas.

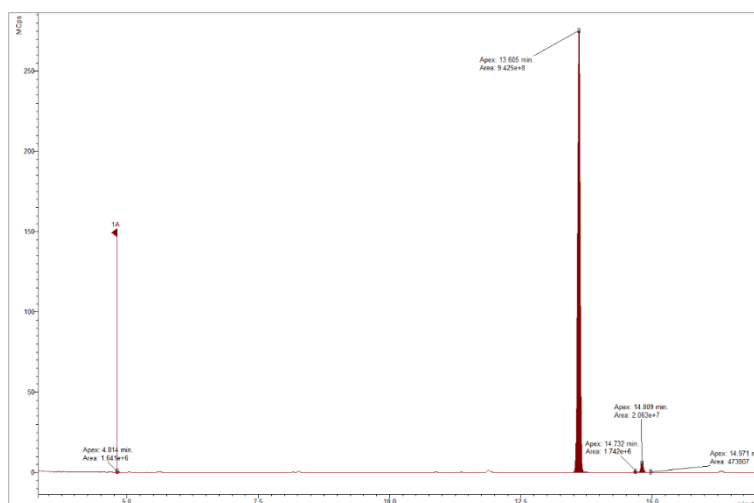


Figura I. Cromatograma obtenido por GC-MS de los productos de la reacción irradiados con una lámpara visible de 450 nm (potencia de 10 mW), durante 6 horas.

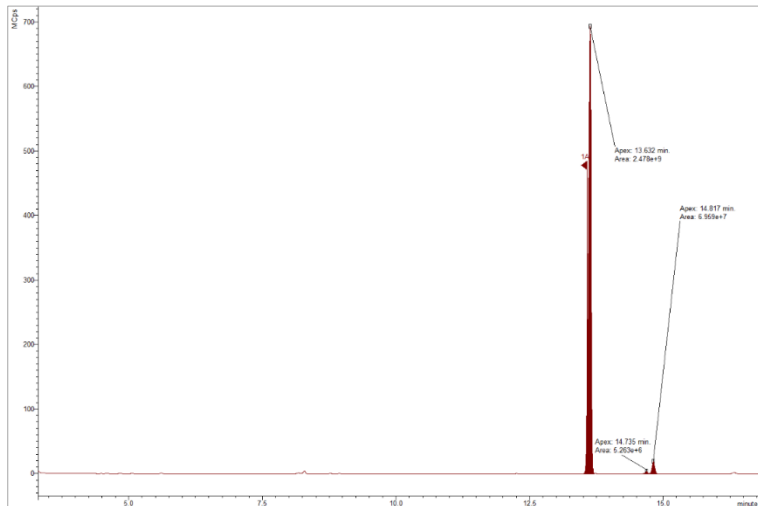


Figura J. Cromatograma obtenido por GC-MS de los productos de la reacción irradiados con un láser verde de $\lambda = 530$ nm (potencia de 100 mW), durante 6 horas.

Apéndice G. Cromatogramas obtenidos por GC-MS para la identificación de los productos de foto-oxidación del glicerol a 3,6 y 12 h de irradiación con láser de $\lambda = 530$ nm.

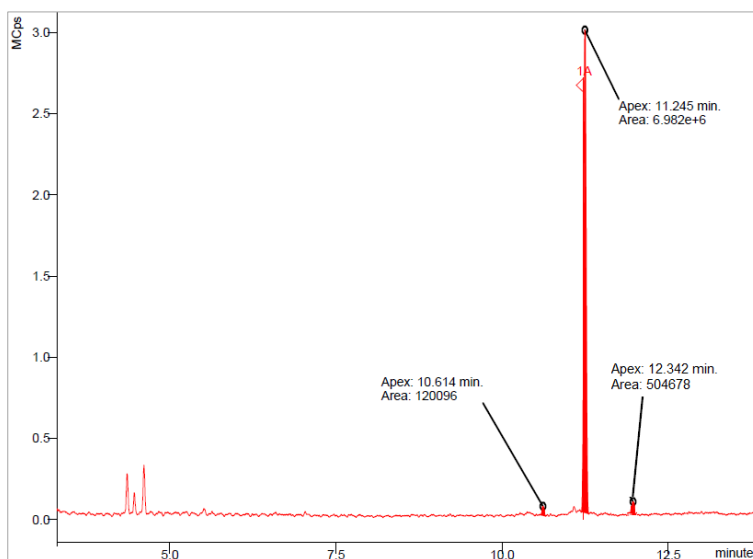


Figura K. Cromatograma obtenido por GC-MS de los productos de la reacción irradiados con un láser de $\lambda = 530$ nm (potencia de 100 mW), durante 3 horas de reacción.

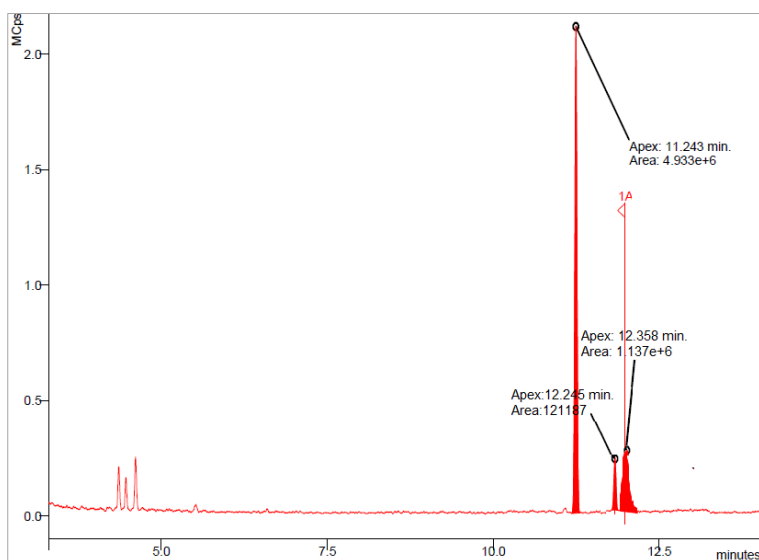


Figura L. Cromatograma obtenido por GC-MS de los productos de la reacción irradiados con un láser de $\lambda = 530$ nm (potencia de 100 mW), durante 6 horas de reacción.

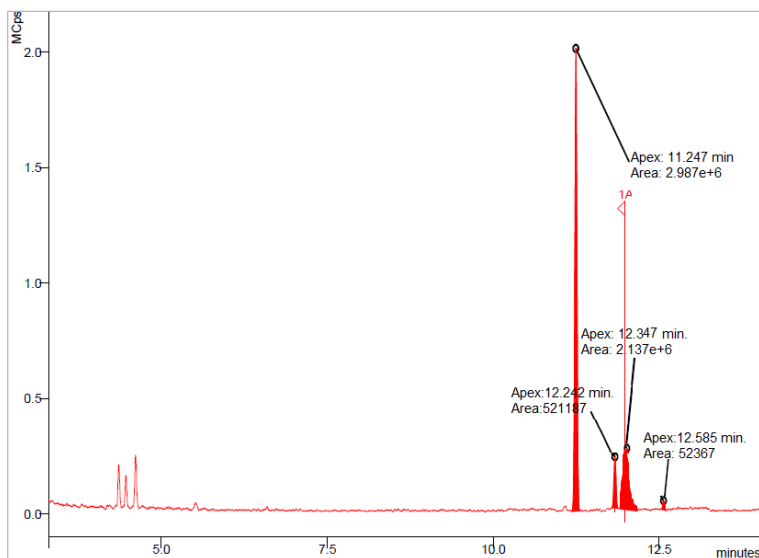


Figura M. Cromatograma obtenido por GC-MS de los productos de la reacción irradiados con un láser de $\lambda = 530$ nm (potencia de 100 mW), durante 12 horas de reacción.

Apéndice H. Cromatograma obtenidos por GC-MS para la identificación de los productos de foto-oxidación del glicerol durante 6 h de irradiación, con un láser de $\lambda = 530$ nm (potencia de 100 mW), usando como catalizador AuNPs/Nanotubos de TiO_2 .

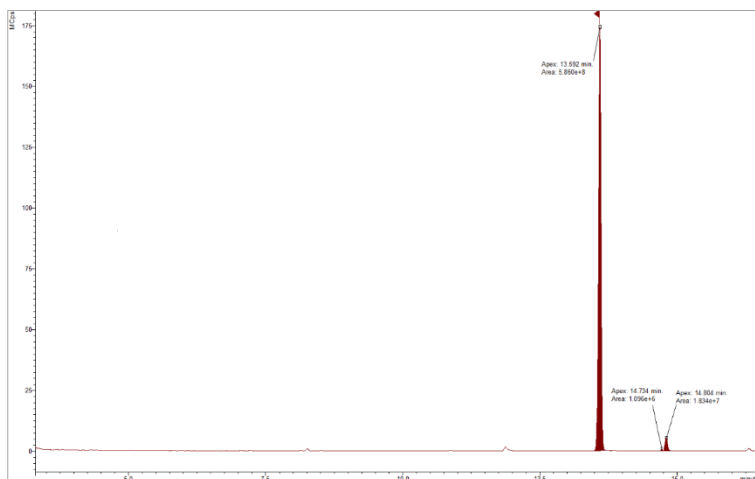


Figura N. Cromatograma obtenido por GC-MS de los productos de la reacción irradiados con un láser de $\lambda = 530$ nm, usando AuNPs/NTsTiO₂.

Apéndice I. Espectros de masas para la identificación de los productos de foto-oxidación del glicerol durante 12 horas de reacción.

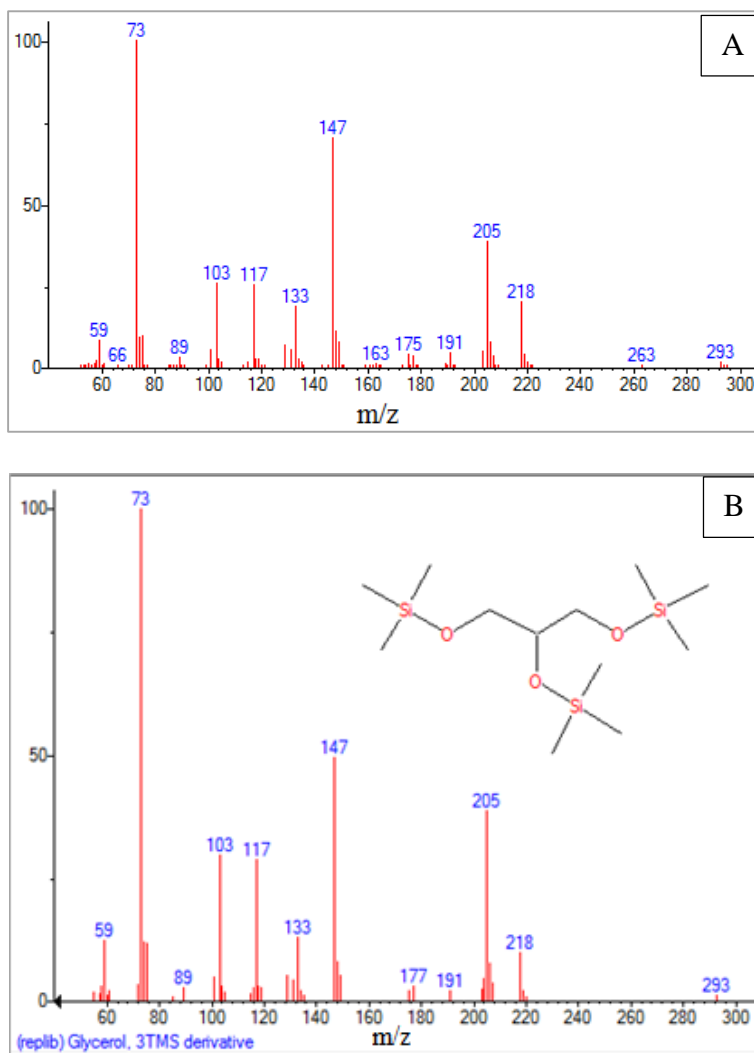


Figura O. Espectro de masas para el glicerol: (A)Experimental y (B)Literatura.

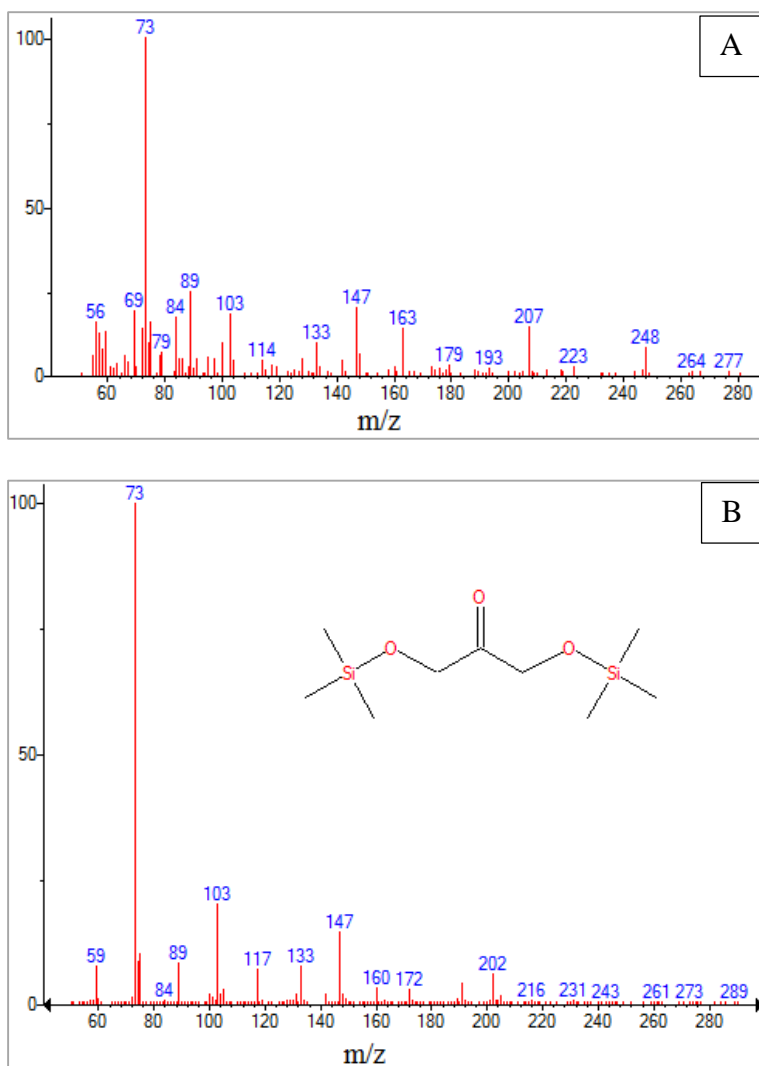


Figura P. Espectro de masas para la dihidroxiacetona: (A)Experimental y (B)Literatura.

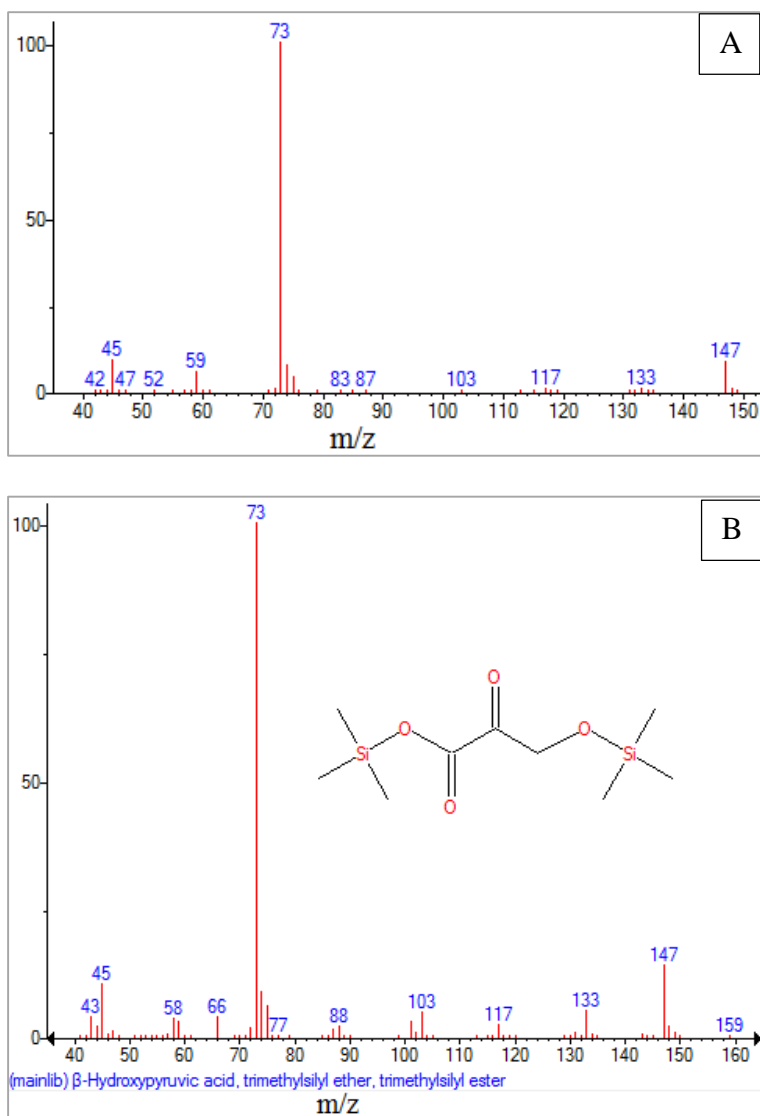


Figura Q. Espectro de masas para el ácido hidroxipirúvico: (A)Experimental y (B)Literatura.

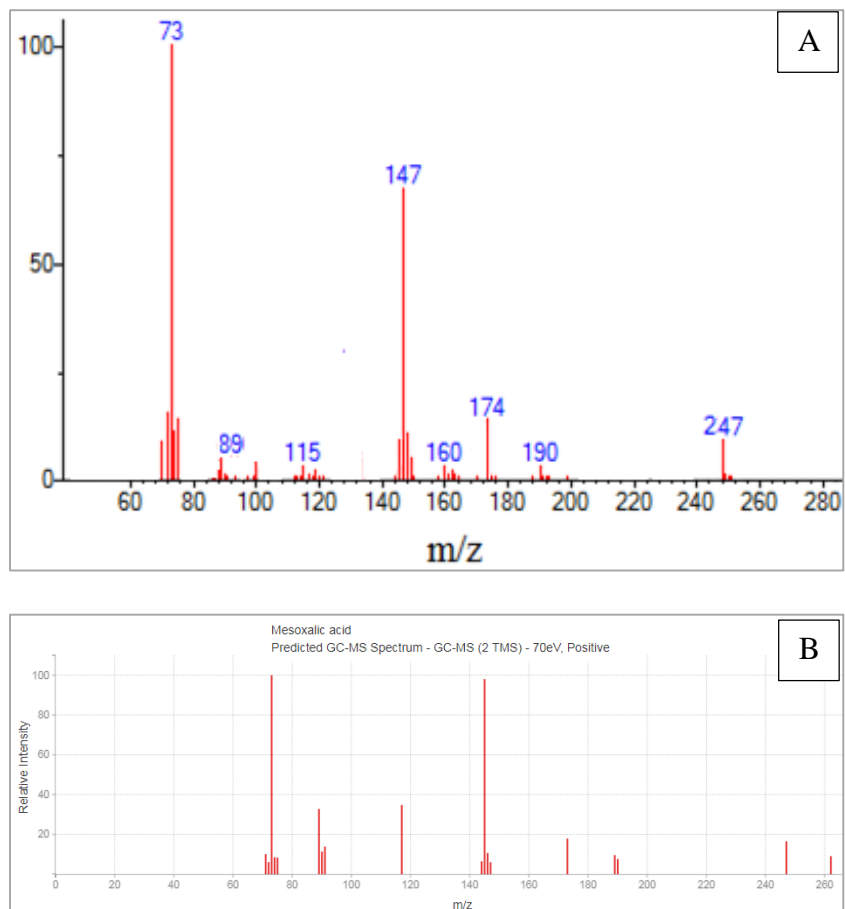


Figura R. Espectro de masas para el ácido meso-oxálico: (A)Experimental y (B)Literatura.

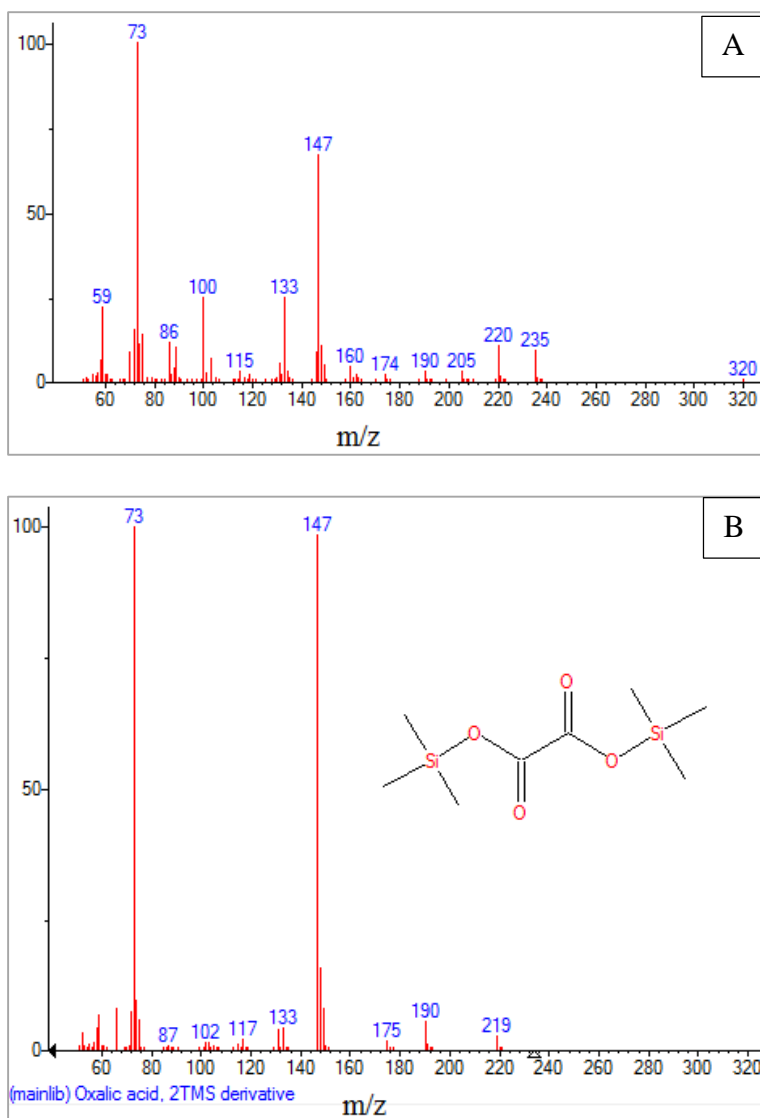


Figura S. Espectro de masas para el ácido oxálico: (A)Experimental y (B)Literatura.

Apéndice J. Certificado de participación “Semana Internacional de la Ciencia: Retos del Siglo XXI. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga – Colombia”



La Universidad Industrial de Santander
y, en su nombre, el señor decano de la Facultad de Ciencias

Certifican que:

Jane Angélica Neira Dulcey, Diana Blach Vargas, Fernando Martínez Ortega

Participaron como ponentes con el trabajo titulado

Modificación del tamaño de AuNPs sintetizadas en micelas inversas de AOT

Durante el evento Semana Internacional de la Ciencia: Retos del Siglo XXI, organizado por la Facultad de Ciencias, que se realizó del 17 al 21 de septiembre de 2018, en Bucaramanga, Colombia.



JORGE ENRIQUE FIALLO LEAL
Decano Facultad de Ciencias

Apéndice K. Certificado de participación “II Congreso de Química del Caribe (II CQC).

Universidad del Atlántico-sede norte, Barranquilla-Colombia”



El comité organizador del II Congreso de Química del Caribe,
Evento Internacional realizado en la Universidad del Atlántico, certifica que

JANE ANGELICA NEIRA DULCEY

Participó como Ponente en la modalidad Póster con el trabajo titulado:
“Foto-oxidación plasmónica del glicerol con nanopartículas de oro depositadas sobre dióxido de titanio”
De los autores: Neira Dulcey, Jane; Blach Vargas, Diana; Martínez Ortega, Fernando

27 de Febrero al 01 de Marzo del 2019
Universidad del Atlántico, Puerto Colombia
Atlántico - Colombia


Farrah Cañavera Buelvas
Directora II Congreso de Química del Caribe


Victoria Andrea Arana Rengifo
Directora Comité Científico

II congreso de QUÍMICA DEL CARIBE
27 Febrero a 01 Marzo | 2019