



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"Síntesis verde de nanopartículas de Au y Ag
soportadas en biocarbón derivado del *Sargassum*
spp. para su aplicación en catálisis"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

ING. JESHUA ALEJANDRO RAMÍREZ MORENO

DIRECTORA DE TESIS
DRA. MOU PAL

CODIRECTORA DE TESIS
DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES

No. de CVU: 1147078

Febrero 2024

Dedicatoria

En MEMORIA de Amparo Briones Fuentes y Evelyn Martínez Gil.

La vida algunas ocasiones puede ser complicada y en otras una gran aventura, cada persona que me he encontrado a lo largo de mi historia han contribuido para llegar a este momento en el que me siento satisfecho y completo.

Primeramente, quiero dedicar esta tesis como el fruto del trabajo a quien en mi cosmogonía es el que me permitió dedicar este tiempo y esfuerzo, a quien sin su apoyo no podría sostener mi paso, ni levantar mi cuerpo. A él, mi Dios, mi proveedor y fortaleza.

También, quiero dedicar este trabajo a mi familia, mis padres, mi hermano, esposa Nitze y mis suegros. Sin sus esfuerzos, consejos, soporte emocional, cariño, paciencia y amor no estaría ni cerca de ser la persona que soy. Ellos son los pilares en los que mi casa ha sido tan placentera y llena de buenos momentos. Los amo con todo mi corazón.

Este logro, se lo dedico a mi familia elegida, esos amigos que a lo largo de los años me han acompañado con risas y diversión, a aquellos que me han recibido siempre con abrazos o con comida en sus casas. A los que me acompañaron en grandes caminatas y también a los que abrieron las puertas de su familia para adoptarme como si fuera su hijo. A los que me siguieron en viajes y a los que me acompañaron en momentos más amargos. Con ustedes he crecido, con ustedes he vivido, muchas gracias.

Por último, te lo dedico a ti, quien sea que lees esta tesis, porque todo avance en la ciencia ha sido con esfuerzo y sacrificio como aporte a la humanidad. Esta maestría fue realizada en el contexto de una pandemia, algunos compañeros teniendo lejos a su familia continuaron por este sendero. Unos sufrimos la pérdida de familiares y amigos. Otros tuvieron golpes de estado en sus países y otros sus familias vivieron el huracán más fuerte que ha golpeado México en tiempos modernos. Escribir cada tesis y cada artículo, deja una parte de nuestra esencia y nuestro sudor por un bien mayor. Espero que a lo largo de la vida puedas apreciar los momentos buenos y puedas superar los momentos malos. Ten fortaleza y ten fe.

Agradecimientos

A CONACYT por su apoyo con la beca de maestría al CVU No. 1147078 ya que sin su aportación no habría sido posible el desarrollo de esta Maestría.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, a cada uno de sus profesores, técnicos y administrativos, ya que con su trabajo y dedicación hicieron uno de los mejores lugares donde realizar una Maestría.

A mis asesoras, la Dra. Mou Pal por abrirme las puertas de su laboratorio, por su guía a través de este gran reto de escribir una tesis y su gran amabilidad. A la Dra. Beatriz Escobar Morales por su hospitalidad, su apoyo en cada parte de este proyecto y su buen consejo en este proceso.

Al comité revisor por sus atinados comentarios que han ayudado a mejorar significativamente la calidad de esta tesis.

Al soporte de CONACYT bajo los Proyectos de Infraestructura 2015-253986 y 2018-294697 sin cuya aportación no habría sido posible encontrar tan buenos laboratorios y uno de los mejores centros de investigación en medio de la selva yucateca.

A la Vicerrectoría de Investigación y estudios de Posgrado de la BUAP por sus aportaciones al IFUAP para realizar la estancia en el Centro de Investigación Científica de Yucatán y por su aportación con el Proyecto VIEP 2023 (ID 240 con Clave 100504244) para la asistencia al Congreso Internacional XVI ICSVM.

A mis compañeros de laboratorio, Miriam, Andrés y Edgar. Sin su trabajo, asesoramiento, apoyo y compañía no habría sido posible la realización de este proyecto en tiempo.

Al M.C. José Martín Bass López de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. por sus consejos, su tiempo y gran carisma que hizo muy ameno el trabajo de laboratorio.

Al Dr. Francisco Paraguay Delgado por su apoyo en las mediciones de TEM. Al Dr. Ulises Salazar Kuri, al Dr. N. Rutilo Silva G. y a la Dra. Laura Elvira Serrano por su apoyo y asesoría en los equipos del IFUAP. Al Dr. Armando Ramírez Monroy y a la Q. Patricia Ruiz Gutiérrez por su tiempo y apoyo en caracterizaciones de FTIR. Y al Ing. Leonel San Román Escudero por su apoyo y servicio en el laboratorio para realizar algunos pasos experimentales.

Resumen

“Síntesis verde de nanopartículas de Au y Ag soportadas en biocarbón derivado de *Sargassum spp.* para su aplicación en catálisis”

En este trabajo se presentan los resultados correspondientes a la tesis de maestría en ciencias (con especialidad en materiales). Se obtuvieron nanopartículas (NPs) de Au y Ag con buena estabilidad por el método de síntesis verde utilizando extracto del *Sargassum spp.* En el caso de las NPs de Au se varió la relación volumétrica entre el extracto de sargazo y la sal de oro, mientras que para las muestras de plata se realizaron cambios en concentración de la sal precursora. Las muestras obtenidas de Au y Ag presentaron resonancia de plasmón de superficie (RPS) en los espectros de UV-Vis en las posiciones características de cada metal (~530 nm para Au y ~400 nm para Ag) confirmando la formación de las NPs. La estabilidad de las NPs se analizó mediante los espectros UV-Vis a través del monitoreo de la posición RPS cada 24 horas durante aproximadamente 15 días. Se realizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) a las muestras del extracto de Sargazo (SE) y al extracto de sargazo con polvo lavado (SEL) mostrando picos en 3332 cm^{-1} , 3245 cm^{-1} y 1635 cm^{-1} correspondientes a los grupos funcionales -OH, -NH, -C=C, respectivamente, que posiblemente participaron en la reducción y estabilización de las NPs. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) revelaron la formación de NPs metálicas con fase pura cúbica centrada en las caras (FCC) de Au y bifásicas para las NPs de Ag y AgCl en diferentes proporciones. En las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observó la formación de NPs esféricas de Au con tamaños promedios entre 8.9 y 24 nm junto con otras formas de partículas como pirámides y rodillos en cantidades menores. Las NPs de Ag presentaron formas principalmente esféricas con diámetros promedio entre 11.2 y 11.4 nm.

Posteriormente, se sintetizó el biocarbón (BC) procedente del *Sargassum spp.* mediante pirólisis y activado con KOH a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se obtuvo un BC con estructura amorfa y con grupos funcionales relacionados principalmente con los enlaces de C=C, C=O, S=O y C-O-C. El BC presentó una estructura alotrópica de carbón con una relación I_D/I_G de 1.38 calculada a partir del análisis de los espectros Raman. Se obtuvo un área superficial de

1500 m² g⁻¹ calculada mediante el método BET y un tamaño promedio de poros de 2.5 nm.

Posteriormente, se sintetizaron compósitos mediante la incorporación de las NPs metálicas sobre el BC cuya presencia fue confirmada mediante DRX y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Finalmente, se estudió la reducción catalítica de 4-nitrofenol (4-NF), un compuesto fenólico tóxico y utilizado frecuentemente en las industrias farmacéutica y pesticida, empleando las NPs de Au y Ag como catalizadores homogéneos y los compósitos de Au@BC y Ag@BC como catalizadores heterogéneos. Los resultados obtenidos señalan que las NPs de Au 20 presentan una actividad catalítica mayor dentro de las muestras de Au y las NPs de Ag 10 dentro de las muestras de Ag, dando como resultado un valor de la constante de velocidad de reducción (k) altos en comparación con sus propias muestras metálicas. Las muestras de NPs de Au presentan los valores de k entre 0.15 y 0.27 min⁻¹. Las muestras de Ag que fueron cinco veces diluidas tienen una k entre 0.16 y 0.21 min⁻¹. Asimismo, los resultados de la evaluación catalítica demostraron que con menores valores de k los compósitos constituidos por NPs metálicas soportados en BC tienen un desempeño catalítico adecuado en comparación con las de NPs coloidales. En el caso de los compósitos se obtuvo una k de reacción de 0.05 a 0.1 min⁻¹ para las muestras con Au y de 0.08 a 0.21 min⁻¹ para las muestras con NPs de Ag tomando la misma cantidad de catalizador para la reducción.

El presente trabajo sienta las bases para el desarrollo de catalizadores homogéneos y heterogéneos utilizando el extracto del sargazo, el cual no solo desempeña la función de agente reductor y estabilizador para la síntesis de NPs metálicas, sino también como material soporte al obtener el BC a partir de este residuo, proporcionando un valor agregado al sargazo para ser aplicado en la biodegradación de contaminantes presentes en aguas residuales industriales.

Abstract

"Green synthesis of Au and Ag nanoparticles supported on biochar derived from *Sargassum spp.* for their application in catalysis."

This work presents the results corresponding to the master's thesis in Materials Science program. Au and Ag nanoparticles (NPs) with good stability were obtained by green synthesis method using *Sargassum spp.* extract. In the case of Au NPs, the volumetric ratio between sargassum extract and gold salt was varied, while for the silver samples, changes were made in the concentration of the precursor salt. The samples obtained from Au and Ag exhibited characteristic surface plasmon resonance (SPR) in the UV-Vis spectra corresponding to 530 nm for Au and ~400 nm for Ag, thereby confirming the formation of gold and silver NPs. The stability of the NPs was analyzed using UV-Vis spectra through monitoring the SPR position every 24 hours during ~15 days. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed with the samples of Sargassum extract (SE) and with the extract obtained after washing the sargassum powder (SEL), showing IR bands at 3332 cm^{-1} , 3245 cm^{-1} , and 1635 cm^{-1} corresponding to the functional groups -OH, -NH, -C=C, respectively, which possibly were involved in the reduction and stabilization of the NPs. X-ray diffraction (XRD) patterns revealed the formation of metallic NPs with pure face-centered cubic (FCC) phase for Au and biphasic Ag FCC and AgCl NPs in different proportions. In the micrographs obtained by transmission electron microscopy (TEM), the formation of spherical Au NPs with average sizes of 8.9 and 24 nm was observed along with other morphology such as pyramids and nanorods in smaller quantities. The Ag NPs presented mainly spherical shapes with average diameters between 11.2 and 11.4 nm.

Subsequently, biochar (BC) was synthesized from *Sargassum spp.* by pyrolysis and activated with KOH at 700 °C, with an amorphous structure containing functional groups related to the C=C, C=O, S=O y C-O-C bonds as revealed by FTIR spectra. The BC presented an allotropic carbon structure with an I_D/I_G ratio of 1.38 calculated from Raman analysis. A surface area of $1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ was determined from N_2 -adsorption-desorption isotherms with an average pore size of 2.5 nm.

Composites of Au@BC and Ag@BC were obtained by incorporating the metallic NPs into the BC, and their formation was confirmed by XRD and scanning electron microscopy (SEM).

Finally, the catalytic reduction of 4-nitrophenol (4-NF), a toxic phenolic compound frequently used in the pharmaceutical and pesticide industries, was studied, using Au and Ag NPs as homogeneous catalysts and Au@BC and Ag@BC as heterogeneous catalysts. The results indicate that the Au 20 NPs have a good catalytic activity, resulting in a high value of the rate constant (k). The Au NPs samples have k values between 0.15 and 0.27 min^{-1} . The Ag samples that were diluted five times have a k between 0.16 and 0.21 min^{-1} . Likewise, the results of the catalytic evaluation demonstrated that some of the composites made up of metallic NPs supported on BC have the same catalytic performance compared to those of colloidal NPs. In the case of the composites, a reaction k of 0.05 to 0.1 min^{-1} was obtained for the samples with Au and from 0.08 to 0.21 min^{-1} for the samples with Ag NPs, taking the same amount of catalyst for the catalytic process.

The present work contributes to the foundations for the development of homogeneous and heterogeneous catalysts using sargassum, which not only plays a role as a reducing and stabilizing agent for the formation of noble metals, but also leads to the formation of BC as a support material, giving added value. to sargassum to be applied in the biodegradation of contaminants present in industrial wastewater.

Índice

Nomenclaturas	11
Introducción.....	12
Justificación.....	15
Hipótesis	16
Objetivo general	16
Objetivos particulares	16
CAPÍTULO 1	17
1.1 Nanociencia y nanotecnología	17
1.2 NPs metálicas	18
1.2.1 NPs de Au	19
1.2.2 NPs de Ag	20
1.3 Síntesis de NPs metálicas.....	21
1.4 Síntesis verde	22
1.4.1 <i>Sargassum spp.</i>	23
1.4.2 Características reductoras y estabilizantes en el sargazo.....	24
1.5 BC y sus propiedades	26
1.6 Síntesis de BC a partir del sargazo	27
1.7 Compósitos.....	28
1.7.1 Compósitos del tipo metal-BC	29
1.8 Catálisis	29
1.8.1 Catálisis heterogénea y homogénea.....	30
1.9 Reducción catalítica de 4-NF	31
1.10 Caracterización de los materiales	32
1.10.1 Difracción de Rayos-X	32
1.10.2 Espectroscopía de UV-Vis	34
1.10.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	35

1.10.4 Microscopía Electrónica de Barrido	35
1.10.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	37
1.10.6 Potencial Zeta.....	37
1.10.7 Espectroscopía Raman.....	38
1.10.8 Análisis elemental CHNS.....	39
1.10.9 Isotermas de adsorción-desorción	40
CAPÍTULO 2	42
2.1 Obtención de los materiales.....	42
2.1.1 Síntesis verde de NPs de Au	43
2.1.2 Síntesis verde de NPs de Ag	45
2.1.3 Síntesis del BC	45
2.1.4 Síntesis de los compósitos de Au@BC y Ag@BC	46
2.2 Pruebas de reacción catalítica de 4-NF.....	47
CAPÍTULO 3	49
3.1 Caracterizaciones de las NPs de Au y Ag	49
3.1.1 DRX de NPs de Au y Ag.....	49
3.1.2 Espectroscopía de UV-Vis de NPs de Au y Ag	57
3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de extractos	59
3.1.4 SEM y EDS de las NPs de Au y Ag	60
3.1.5 TEM de NPs de Au y Ag.....	62
3.1.6 Medición de Potencial Zeta de las NPs de Au y Ag	65
3.2 Caracterizaciones del BC.....	66
3.2.1 DRX del BC	66
3.2.2 Espectroscopía Raman del BC	67
3.2.3 Espectroscopía de FTIR del BC.....	69
3.2.4 Análisis elemental CHNS de BC	70
3.2.5 Isotermas de adsorción-desorción de BC	70

3.3 Caracterizaciones de los compósitos	72
3.3.1 DRX de Compósitos	72
3.3.2 SEM de compósitos.....	73
3.3.3 Espectroscopía FTIR de compósitos	75
3.4 Reacción catalítica de 4-NF	76
3.4.1 Reacción catalítica de 4-NF con las NPs de Au y Ag.....	77
3.4.2 Reacción catalítica de 4-nitrofenol (4-NF) con los compósitos.....	81
CAPÍTULO 4	84
REFERENCIAS	85
Anexo 1	100
Anexo 2	101
Tabla y gráfico complementarios	101
Anexo 3	102

Nomenclaturas

4-AF: 4 aminofenol

4-NF: 4 nitrofenol

Ag 1*: NPs de Ag obtenidas con SE, concentración 1 mM de AgNO_3

Ag 1: NPs de Ag obtenidas con SEL, concentración 1 mM de AgNO_3

Ag 10*: NPs de Ag obtenidas con SE, concentración 10 mM de AgNO_3

Ag 10: NPs de Ag obtenidas con SEL, concentración 10 mM de AgNO_3

Au 1*: NPs de Au obtenidas con SE, y relación de volumen entre SE; $\text{HAuCl}_4 = 1:1$

Au 1: NPs de Au obtenidas con SEL, y relación de volumen entre SEL; $\text{HAuCl}_4 = 1:1$

Au 20: NPs de Au obtenidas con SE, y relación de volumen entre SE; $\text{HAuCl}_4 = 1:20$

BC: biocarbón

BET: Brunauer-Emmett-Teller

DI: desionizada

EDS: Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

FCC: cubica centrada en las caras

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

NPs: Nanopartículas

PS: polvo de sargazo

PSL: polvo de sargazo lavado

RPS: Resonancia del plasmón de superficie

SAg 1: compuesto Ag 1 @BC

SAg 10: compuesto Ag 10 @BC

SAu 1: compuesto Au 1 @BC

SAu 20: compuesto Au 20 @BC

SE: extracto con PS

SEL: extracto con PSL

SEM: Microscopía electrónica de barrido

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

DRX: Difracción de rayos X

Introducción

El consumo de agua ha aumentado en las últimas décadas en diversos sectores como la agricultura, la ganadería, la producción de energía y la industria, ya que estos sectores están estrechamente relacionados con el crecimiento demográfico. Asimismo, la contaminación de las fuentes naturales de agua y el derretimiento de los glaciares provocan más estrés hídrico. Actualmente, existen diversos problemas en todo el mundo relacionados con el tratamiento del agua y la falta de este recurso no renovable [1]. En el mundo 2.6 millones de personas tienen acceso al agua con poco o ningún saneamiento y 1.2 millones de personas carecen de agua potable provocando que miles de personas mueran cada año por enfermedades relacionadas con el consumo de aguas contaminadas [2]. Algunos métodos tradicionales pueden causar serios problemas con la calidad y disponibilidad del agua para ciertos usos. Algunos tratamientos químicos, especialmente con amoníaco, ácido clorhídrico, ozono, sales de hierro o aluminio, permanganatos, etc., producen lodos, salmueras y residuos tóxicos que provocan otro tipo de contaminación. Como consecuencia de la actividad humana, han aparecido en el agua varios nuevos contaminantes, como iones pesados, microplásticos, nitrosaminas, productos farmacéuticos, colorantes persistentes, disruptores endocrinos y patógenos, etc., que hacen que los métodos tradicionales de desinfección, descontaminación o desalinización sean ineficaces. Estos factores han llevado al desarrollo de métodos nuevos y eficaces para el tratamiento eficaz de las aguas residuales. Los principales esfuerzos están dirigidos a minimizar el impacto ambiental, aumentar la eficiencia de los métodos, fortalecer los sistemas de procesamiento y mejorar los altos niveles de procesamiento con menores costos energéticos y económicos [2], [3].

Cuando se utilizan nuevos materiales, es importante considerar la escala de tamaño de los compuestos a degradar ya sean macropartículas, micropartículas, macromoléculas, moléculas o iones, ya que puede resultar necesario la aplicación de procesos de filtrado, ósmosis inversa, catálisis o fotocátalisis, entre otras [4]. En este sentido, las nanopartículas (NPs) representan una opción viable para el tratamiento de aguas provenientes de diversos procesos industriales.

Las NPs inorgánicas (metálicas y semiconductoras) son particularmente atractivas en muchos aspectos en las ciencias del medio ambiente, por ejemplo, en la degradación de compuestos orgánicos contaminantes en el agua debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas. Una característica importante de las NPs es que sus tres dimensiones espaciales son menores a los 100 nm. Entre las NPs metálicas, los metales nobles tales como el oro (Au) y la plata (Ag) muestran una gran actividad catalítica para múltiples reacciones orgánicas e inorgánicas [5]. Estos metales nobles presentan propiedades tanto en la catálisis homogénea como en heterogénea, según la fase en que se encuentran. Se ha observado que la actividad catalítica de las NPs metálicas depende estrictamente de sus tamaños, solo aquellas partículas con tamaños por debajo de 10 nm muestran altas reactividades. Pero dado que son muy inestables en esa dimensión y tienden a aglomerarse, es necesario incorporarlos sobre la superficie de un material de soporte como óxidos metálicos o algún biosoporte carbonizado, para evitar su agregación, este tipo de catalizadores son llamados catalizadores soportados o catalizadores heterogéneos [6]. Los catalizadores heterogéneos son aquellos que actúan en una fase diferente que los reactivos (la mayoría son sólidos), mientras que los catalizadores homogéneos actúan en misma fase que los reactivos y, la gran mayoría son suspensiones coloidales. La principal ventaja de un catalizador heterogéneo frente a uno homogéneo es, sin duda, la posibilidad de recuperar el catalizador tras la reacción para su reutilización [7]. Sin embargo, los catalizadores utilizan un material soporte que por lo general se caracterizan por disponer de una alta porosidad y elevada área superficial que mejoren la difusión de las especies. Los soportes provenientes de desechos biológicos tienen como principal ventaja el aprovechamiento de recursos biomásicos con alta superficie específica después del proceso de pirólisis. Adicionalmente, algunos presentan elementos intrínsecos al material que pueden funcionar como agentes activadores que mejoran la porosidad del material soporte. Entre los múltiples tipos de biomasas, las macroalgas son uno de los que poseen mejores características, ya que pueden llegar a generar biocarbones (BCs) con áreas superficiales de hasta $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y volumen de poro específico de hasta $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [8]. Por otro lado, los catalizadores son tradicionalmente soportados sobre carbón. El material de soporte de carbón más usado es el carbón activado (AC; “activated carbón”), seguido del negro de carbón (CB; “carbón black”) y grafito o materiales grafiticos, debido a sus características porosas y a su estructura química y superficial. Los BCs se consideran apropiados para ser utilizados como soporte de diferentes NPs metálicas debido a su estabilidad en medios básicos y ácidos. Además, la gran área superficial que los caracteriza y la presencia de varios grupos funcionales

mejoran el anclaje de los precursores metálicos. Por ejemplo, los grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno son propicios para el anclaje de las partículas metálicas, contribuyendo a mejorar la interacción entre el metal y el BC. En ese sentido, los sistemas biológicos son considerados una opción viable para la síntesis de NPs empleando reactivos más amigables con el medio ambiente.

Este es el caso del *Sargassum spp.*, una macroalga que se localiza en las playas principalmente a lo largo del Caribe Mexicano, Brasil y al este de África. Genera diversos problemas debido a su abundancia y al reciente incremento de arribazones masivas. Directamente genera desequilibrios ambientales a las orillas de la playa y aguas poco profundas, impactando la flora y fauna. Adicionalmente, presenta un olor desagradable que tiene impacto en el turismo de las regiones afectadas [9]. Parte del problema a la salud en humanos es debido a que su descomposición produce ácido sulfhídrico el cual es considerado tóxico y puede producir irritación cutánea o en vías respiratorias tanto a pescadores como a turistas [10]. En México, como en otras partes del mundo, la llegada masiva de sargazo genera una acumulación en las playas teniendo como resultado una creciente masa de materia orgánica en descomposición que incrementa los sedimentos de desperdicio en la costa, limita la iluminación y concentración de oxígeno afectando notablemente el ecosistema de los pastos marinos. A diferencia de las algas, los pastos marinos permiten debido a sus raíces, reciclar nutrientes, reducir los patógenos bacterianos, estabilizar los sedimentos, mantener la claridad del agua, captar CO₂ y ayudar a la fauna con su alimentación. La pérdida de estos pastos marinos genera diferentes desequilibrios ambientales durante el arribo del sargazo y después de la temporada, entre las consecuencias están la mortalidad de la fauna, pérdida de la arena de la costa, mortalidad de corales, mayor turbiedad del agua entre otros [11].

Usualmente, la síntesis de NPs metálicas implica la utilización de agentes reductores sintéticos y hasta tóxicos, y en muchas ocasiones se requiere altas temperaturas y control de pH lo cual incrementa su costo de producción. Por este motivo en la actualidad, el uso de reactivos o catalizadores más amigables con el medio ambiente, tales como microorganismos o extractos de plantas permiten generar NPs de diferentes morfologías a temperatura ambiente. Se han reportado que la presencia de abundantes grupos funcionales como –OH, –COOH, –COOR, etc. en el extracto de plantas o microalgas imparte a los extractos la capacidad de reducir los iones metálicos de forma eficiente [12],

además de estabilizar las NPs formadas. Estos métodos son denominados “síntesis verde”.

Por otro lado, es importante mencionar que se ha reportado que mediante el uso de NPs de Au y Ag como catalizadores ha sido posible mineralizar algunos de estos contaminantes emergentes, tales como, azul de metileno, azul reactivo, naranja directo 39, naranja de metileno, rodamina B entre otros colorantes y diclofenaco, fenoprofeno, ibuprofeno, naproxeno, nitrofenol entre los derivados de fármacos, convirtiéndolos a otras moléculas de baja o nula toxicidad [13], [14]. Para evitar más residuos y contaminación, la síntesis verde de NPs utilizando extractos de biomasa orgánica es el método más respetuoso con el medio ambiente para producir diversas NPs metálicas. Algunos de los parámetros que se deben controlar durante la síntesis del material para mejorar sus cualidades son la concentración del extracto y su naturaleza, pH, tiempo de reacción, velocidad de agitación y calor agregado [15].

Justificación

Debido a que los arribazones masivos de sargazo plantean problemas ambientales, de salud y económicos, la ciencia y la tecnología deben centrarse en convertir esta amenaza en una oportunidad para utilizar estos desechos en productos de alto valor agregado, impactando así significativamente el desarrollo sostenible. De esta manera, es importante aprovechar las oportunidades que brindan los extractos de sargazo utilizándolos como agentes biorreductores en la síntesis de NPs de plata y oro, y soportarlas sobre un BC obtenido mediante la pirólisis de este residuo. El propósito fundamental de este trabajo consiste en utilizar al *Sargassum spp.* como materia prima para la generación de compósitos reutilizables y con buena eficiencia catalítica para la reacción de 4-nitrofenol (4-NF), uno de los contaminantes emergentes dentro de la industria farmacéutica y con alta toxicidad para el medio ambiente.

Hipótesis

Es posible la hidrogenación eficiente de 4-NF mediante la adición de NPs de Au y Ag obtenidas por síntesis verde utilizando un extracto del *Sargassum spp.* y la hidrogenación eficiente de 4-NF mediante la adición de compósitos de NPs de Au y Ag soportadas sobre BC obtenidos del *Sargassum spp.*

Objetivo general

Sintetizar NPs de Au y Ag mediante síntesis verde utilizando un extracto del *Sargassum spp.* y soportarlos en la superficie del BC derivado de esta misma fuente de biomasa para su aplicación en catálisis.

Objetivos particulares

1. Sintetizar NPs de Au y Ag utilizando extracto acuoso del *Sargassum spp.* por el método de química verde.
2. Confirmar la formación de las NPs metálicas mediante las técnicas de DRX, espectroscopía UV-Vis, SEM y TEM.
3. Optimizar el proceso de síntesis de NPs de Au y Ag en cuanto al tamaño (en un rango de 10 a 20 nm) y distribución de tamaño de partículas.
4. Sintetizar y caracterizar un BC para ser utilizado como soporte mediante la pirólisis del *Sargassum spp.* empleando el método de ataque químico con KOH para aumentar su área superficial.
5. Incorporar NPs de Au y Ag al soporte de BC (Au@BC; Ag@BC) por el método de impregnación.
6. Evaluar características del BC antes y después de incorporar NPs de Au y Ag.
7. Realizar la reducción catalítica de 4-NF utilizando las NPs de Au y Ag y los compósitos de Au@BC y Ag@BC, además de comparar sus eficiencias catalíticas.

CAPÍTULO 1

Antecedentes y Marco teórico

El Capítulo 1 contiene el estado del arte relacionado con el tema de este trabajo de investigación, considerando el importante crecimiento en el desarrollo de nuevas técnicas dentro de la nanociencia para sintetizar materiales y en especial NPs, cuyas propiedades ayudan a resolver los más importantes problemas para el medio ambiente. La descripción de los métodos utilizados para sintetizar NPs es esencial para comprender su contribución a la obtención de materiales verdes con menor impacto ambiental. Además, se presentan los detalles técnicos de la caracterización utilizada para evaluar las propiedades de cada material.

1.1 Nanociencia y nanotecnología.

El término “nanociencia” se refiere al estudio, manipulación e ingeniería de materia, partículas y estructuras en la escala nanométrica. Propiedades importantes de los materiales, como las propiedades eléctricas, ópticas, térmicas y mecánicas, están determinadas por la forma en que las moléculas y los átomos se ensamblan a nanoescala en estructuras más complejas. Además, en estructuras de tamaño nanométrico estas propiedades suelen ser diferentes a las de la macro escala, porque los efectos de la mecánica cuántica se vuelven importantes. La nanotecnología es la aplicación de la nanociencia que conduce al uso de nuevos nanomateriales y componentes de tamaño nanométrico en productos útiles. El progreso de la ciencia y la tecnología actuales enfrenta una demanda cada vez mayor de materiales más finos y con un rendimiento más eficiente con propiedades superiores a las de los dispositivos actuales y, por lo tanto, obsoletos. Muchos beneficios de la nanotecnología dependen del hecho de que es posible adaptar las estructuras de los materiales a escalas extremadamente pequeñas para lograr propiedades específicas [16]. Utilizando la nanotecnología, los materiales pueden hacerse más duraderos, más ligeros, más reactivos, o mejores conductores eléctricos, entre muchas otras características. Actualmente hay muchos productos comerciales cotidianos en el mercado y de uso diario que dependen de materiales y procesos a nanoescala. Los materiales utilizados en productos automotrices incluyen sistemas de baterías recargables de alta potencia; materiales termoeléctricos para control de temperatura; sensores y electrónica de alta eficiencia y bajo costo; paneles solares

inteligentes de película delgada; y aditivos de combustible [17]. La nanotecnología ha contribuido en gran medida a importantes avances en la informática y la electrónica, lo que ha dado lugar a sistemas más rápidos, más pequeños y portátiles que pueden gestionar y almacenar cantidades cada vez mayores de información. La nanotecnología ya está ampliando las herramientas, el conocimiento y las terapias médicas actualmente disponibles para los médicos. en la prevención, el diagnóstico y el tratamiento de enfermedades [18]. Además, se están desarrollando NPs para limpiar los contaminantes del agua industrial en las aguas subterráneas mediante reacciones químicas que los vuelven inofensivos. Este proceso costaría menos que los métodos que requieren bombear el agua del suelo para su tratamiento [19].

1.2 NPs metálicas

Las NPs metálicas tienen características únicas como la resonancia de plasmón superficial (RPS) entre otras propiedades ópticas. La disolución de oro tiene un color amarillo dorado, pero dependiendo el tamaño y forma de las NPs, el color cambia, por ejemplo, la dispersión de nanoesferas de oro con tamaño promedio de 20 nm tienen un color rojo rubí mientras que las nanoesferas de 200 nm tiene color azulado [20]. Los metales nobles, especialmente la plata y el oro, han ganado mucha atención por parte de investigadores de diversas ramas de la ciencia y la tecnología como la catálisis, fotografía, en el campo de la medicina como agentes anticancerígenos y antimicrobianos. Debido a las propiedades únicas de las NPs de metales nobles, han logrado un lugar especial en el campo de nanotecnología. La característica más importante de las NPs es su relación entre área de superficie y volumen, lo que les permite fácilmente interactuar con otros compuestos. Las propiedades ópticas de las NPs metálicas juegan un papel clave debido a la RPS con longitud de onda de resonancia en la región visible y esto surge de la oscilación resonante de sus electrones libres en presencia de luz. Según la perspectiva histórica, la plata era considerada como símbolo de pureza y era más valiosa en aquella época comparando con el oro dado que la plata posee muchas propiedades medicinales y cura muchas enfermedades. Se le atribuyen propiedades antibacterianas y antisépticas [4]. En la Antigüedad, los metales nobles se utilizaban en vidrieras para producir los hermosos colores de copas como la copa de Lycurgus (Fig 1.1). En la época medieval, las NPs metálicas se utilizaban para decorar las ventanas de la catedral. En los siglos XVII y XIX, las NPs de oro se utilizaban para tratar la fiebre y la sífilis, respectivamente.

Sin embargo, fue hasta 1908 que Faraday reconoció la existencia de NPs metálicas en solución y Mie proporcionó la explicación cuantitativa de su color [21]. Actualmente, es conocido que las NPs metálicas funcionan como catalizadores en diversos tipos de reacciones químicas [22].



Fig 1.1 Fotografías de la famosa copa de Licurgo que muestra un color diferente dependiendo de si es iluminado exterior o interiormente. El museo británico, el Arte del Vidrio, La Copa Lycurgus [22].

1.2.1 NPs de Au

En comparación con otras NPs metálicas, las NPs de metales nobles (por ejemplo, Ag, Pt y Au) han atraído cada vez más la atención de los investigadores [23]. Entre ellas, se sabe que las NPs de Au son las más estables y se han preparado con diversas formas y estructuras, incluidas nanoesferas, nanobarras, nanocubos, nanoramas, nanobipirámides, nanoflores, nanocapas, nanocables y nanojaulas, mediante diversos métodos sintéticos (Fig 1.2) [24], [25]. Además, poseen propiedades ópticas sintonizables y únicas. Por lo tanto, las NPs de Au han tenido diversas aplicaciones científicas y tecnológicas en las últimas décadas. Las propiedades ópticas de las NPs de Au dependen del RPS, que es la fluctuación e interacción de electrones entre cargas negativas y positivas en la superficie. La RPS de estas NPs (en el rango de los 500nm) se puede sintonizar fácilmente con las regiones espectrales visibles e infrarrojas cercanas (NIR) simplemente variando su forma, tamaño y composición, lo que las hace apropiadas para una variedad de aplicaciones biomédicas como la administración de fármacos, la obtención de imágenes, detección y terapias fototérmicas. Estas NPs también han demostrado un rendimiento excelente en la reacción de evolución de oxígeno, reacción de evolución de hidrógeno, reacción de reducción de oxígeno, dispersión Raman mejorada en superficie (SERS), detección y catálisis, etc. [26], [27]

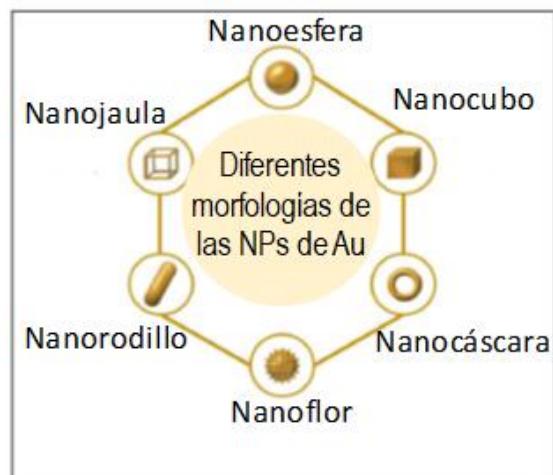


Fig 1.2 Las principales morfologías de NPs de oro [28].

1.2.2 NPs de Ag

La plata es un elemento metálico muy utilizado tradicionalmente en joyería, electrónica, electroquímica, ornamentación, etc. Sin embargo, la propiedad de éstas cambia de manera apreciable cuando las dimensiones de las partículas de este metal están en el orden de los nanómetros. Se ha seleccionada a la plata para la síntesis de NPs debido a sus propiedades únicas, como actividad antimicrobiana y excelente conductividad eléctrica. Las NPs de Ag tienen la capacidad de inhibir el crecimiento de una amplia gama de microorganismos, como bacterias, virus y hongos. Esta propiedad ha llevado al uso de las NPs de Ag en diversas aplicaciones, como recubrimientos antimicrobianos para dispositivos médicos, textiles y materiales de envasado. Además, pueden sintetizarse mediante varios métodos, como la reducción química, la síntesis verde con extractos de plantas o microorganismos, y métodos físicos como la ablación por láser o la evaporación. Es importante mencionar, que la elección del método de síntesis puede influir en el tamaño, la forma y la estabilidad de las NPs [29].

Además, la dispersión del tamaño de las NPs puede contribuir significativamente en sus propiedades y, en consecuencia, en sus aplicaciones. El tamaño de las NPs es un parámetro crítico porque determina diversas características físicas, químicas y biológicas. Algunas de las formas en que la dispersión del tamaño puede afectar a las aplicaciones de las NPs son las siguientes: propiedades ópticas, absorción y emisión, catálisis, superficie y actividad catalítica, administración de fármacos, captación celular y biodistribución, propiedades antimicrobianas y actividad antibacteriana. Por ejemplo, las NPs más pequeñas pueden ser más propensas a la aglomeración o la inestabilidad, lo

que puede afectar a su rendimiento y aplicaciones. Controlar la dispersión del tamaño es esencial para conseguir NPs estables y funcionales [30].

Las NPs de AgCl son menos comunes en comparación con las NPs de Ag, sin embargo, en la síntesis de NPs de Ag en presencia de iones de cloro suele implicar una generación de NPs de AgCl, mientras que la presencia de NPs de óxido de plata requiere la oxidación controlada de las NPs de plata elemental mediante agentes oxidantes o métodos de oxidación específicos por lo que es menos probable que se formen en las condiciones típicas de síntesis [31].

La forma más común de NPs obtenidas mediante síntesis verde con extractos de plantas es la formación de NPs esféricas de plata. El tamaño de estas NPs puede variar en función del extracto vegetal utilizado y de las condiciones específicas del proceso de síntesis. En algunos casos, los métodos de síntesis verde conducen a la formación de NPs de Ag con forma de bastón. En determinadas condiciones, las NPs de Ag pueden presentar formas prismáticas triangulares o hexagonales. Estas formas son menos comunes, pero se han observado en algunos estudios [32].

1.3 Síntesis de NPs metálicas

Las dos metodologías generalmente utilizadas para la síntesis de las NPs son los enfoques conocidos como de arriba hacia abajo (Top-down) y de abajo hacia arriba (Bottom-up). Estos dos enfoques combinan tres métodos de síntesis distintos, como el químico, el físico, y biológico [16]. Las NPs sintetizadas por métodos químicos requieren tres componentes básicos que son: precursores metálicos, agentes reductores y agentes estabilizantes. Generalmente, se utilizan diferentes agentes reductores para reducir los iones metálicos, incluyendo citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), ascorbato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$), borohidruro de sodio (NaBH_4), etc. La función del agente reductor es reducir los iones metálicos a partículas metálicas con estado de oxidación cero, posteriormente a este proceso existe una tendencia a la aglomeración de las NPs, para evitarlo se pueden utilizar agentes estabilizantes o surfactantes. Además, estos agentes estabilizantes permiten controlar el crecimiento de las NPs metálicas para producir NPs más pequeñas con formas y diámetros esféricos [33].

Sin embargo, los métodos de síntesis, tanto físicos y químicos son muchas veces costosos, nocivos y perjudiciales para el medio ambiente. En algunos casos, los métodos químicos utilizan productos químicos tóxicos y peligrosos que representan un riesgo

biológico. Mientras que los métodos físicos implican altos requisitos de energía, temperaturas muy altas y sistema de vacío, encareciendo el método de síntesis [30]. En ambos métodos, los solventes, surfactantes, alta radiación y reductores altamente concentrados se utilizan con efectos peligrosos para la salud humana y la atmósfera. Debido a estas problemáticas, en los últimos años la química verde para la síntesis de NPs metálicas ha ganado gran interés científico [34].

1.4 Síntesis verde

Muchos investigadores han sugerido que el enfoque de síntesis verde es un método más adecuado con respecto a los métodos químicos y físicos debido a su capacidad para disminuir el uso de agentes tóxicos durante la síntesis. La síntesis verde ha ganado gran atención en todo el mundo porque es considerada una técnica respetuosa con el medio ambiente que involucra entidades biológicas como plantas, extractos de algas, microorganismos (levaduras, hongos, bacterias) o enzimas [35]. La síntesis verde tiene varias ventajas sobre los métodos de síntesis tradicionales, incluida la de ser económicamente viable y no requerir el uso de reactivos químicos tóxicos. Además, el proceso de biosíntesis requiere un bajo consumo de energía debido a condiciones de funcionamiento menos complejas, como baja presión o temperatura y es relativamente fácil de aplicar en la industria [36].

Entre las entidades biológicas utilizadas para la síntesis verde de NPs, es probable que las plantas y las algas sean los candidatos más prometedores para la biosíntesis de NPs debido a su abundancia, diversidad y facilidad de disponibilidad. Además, no existe ningún requisito especial de conservación o mantenimiento a diferencia del uso de microorganismos o bacterias. Más importante aún, el método de biosíntesis a base de plantas no requiere un agente estabilizador adicional debido a la presencia de fitoquímicos en los extractos de plantas [37].

La obtención de NPs de Au ha sido posible con diversas metodologías de síntesis verde, como las microalgas *Diadesmis gallica*, *Gracilaria* sp. y *Gelidiella acerosa* para aplicaciones médicas y la especie *Sargassum bovinum*, la cual es de la misma familia que la especie encontrada en México, está última es considerada un buen agente reductor para la generación de NPs metálicas, ya que sus extractos tienen capacidad de reducir los iones metálicos y generan NPs de tal tamaño que permiten buena actividad catalítica [38], [39].

En el caso de las NPs de Ag, se han empleado diversos extractos vegetales en métodos de síntesis verde. Algunos de los extractos vegetales utilizados son el aloe vera, los extractos de té, la cúrcuma longa, la *Azadirachta indica*, el *Cinnamomum verum*, el eucalipto, los cítricos y el *Zingiber officinale* [40], [41], [42]. La síntesis verde se considera respetuosa con el medio ambiente, ya que a menudo elimina la necesidad de utilizar productos químicos agresivos y procesos que consumen mucha energía, lo que la convierte en un enfoque atractivo para la preparación de NPs [35].

1.4.1 *Sargassum spp.*

Las algas marinas, uno de los recursos más abundantes del océano, constituyen un componente extremadamente fundamental del ecosistema marino. Contribuyendo también a una importante zona de alimentación para los animales marinos y representa un recurso potencialmente renovable para los humanos. Las algas marinas, incluyendo macroalgas y microalgas, viven en una variedad de diferentes ambientes y están presentes en todos los ecosistemas existentes en la Tierra [43].

Sargassum spp. (específicamente *Sargassum natans* y *S. fluitans*, vista en la Fig 1.3) es un género de macroalgas marrones que ha estado inundando áreas no sólo en el Caribe sino también en Centroamérica, América del Norte y África [44]. La composición química del sargazo es bastante compleja y diversa debido a la gran cantidad de especies que existen y a la variación temporal y espacial entre las mismas. Además, esa variación espacial hace que el entorno donde crece el sargazo se caracterice por condiciones diferentes de luz, salinidad, nutrientes, temperatura, pH y concentraciones de oxígeno, dando lugar a miles de compuestos bioactivos. Los componentes del *Sargassum* son diferentes al de la biomasa terrestre ya que se encuentra constituida principalmente de proteínas, lípidos, fibras y carbohidratos; alginatos, laminarina, mantitol y fucoidan son dominantes en la fracción que corresponde a los carbohidratos y las cantidades dependen de la especie [45]. De hecho, las macroalgas son ricas en metabolitos secundarios como vitaminas, esteroides, pigmentos, y compuestos fenólicos, como catequinas, flavonoles, flavonolglucósidos, floroglucinol, ácido gálico, epicatequina, pirocatecol, galato, flavonoides, antocianinas, estilbenos, lignanos y polímeros fenólicos [10], [46].

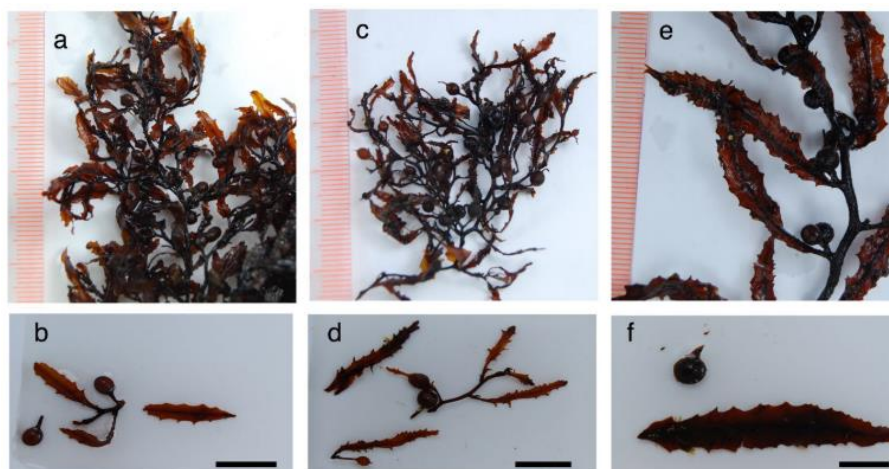


Fig 1.3 Morfología de las diferentes especies de sargazo encontradas en playas de Puerto Morelos, Caribe mexicano. (a-b) *S. fluitans* III, (c-d) *S. natans* I, (e-f) *S. natans* VIII. La escala en naranja (a, c y e) se encuentra en cm. La barra en negro es 1 cm (b, d y f) [44].

1.4.2 Características reductoras y estabilizantes en el sargazo

Los extractos vegetales no sólo actúan como agentes reductores, sino también como agentes estabilizadores, impidiendo la aglomeración o precipitación de las NPs. Esta estabilización es crucial para la funcionalidad de las NPs a largo plazo [47]. Es importante señalar que la elección del extracto vegetal, la concentración del extracto, las condiciones de reacción (como la temperatura y el pH) y la presencia de otros reactivos pueden influir en las características de las NPs sintetizadas [48].

El sargazo, una macroalga parda que se encuentra en ambientes marinos, es rico en diversos compuestos bioactivos que podrían intervenir en la estabilización de NPs durante la síntesis verde. La composición exacta del *Sargassum* puede variar, pero suele contener una serie de compuestos como polisacáridos, polifenoles, proteínas, aminoácidos, vitaminas y minerales [49]. Algunos tipos de compuestos del *Sargassum* que podrían contribuir a la estabilización de las NPs son los polisacáridos, como los alginatos, que pueden interactuar con los iones metálicos, desempeñando potencialmente un papel en la estabilización de las NPs metálicas. Los polifenoles, en general, pueden actuar como agentes reductores y estabilizadores durante la síntesis verde de las NPs [50], [51].

Las proteínas presentes en el *Sargassum* también son capaces de contribuir a la estabilización de las NPs ya que pueden actuar como agentes de recubrimiento, impidiendo su aglomeración [52]. Se ha reportado, que ciertos aminoácidos presentes en el *Sargassum* podrían participar en los procesos de reducción y estabilización durante la síntesis de NPs [53].

Los polisacáridos sulfatados, por ejemplo, los fucoidanos, pueden favorecer la estabilización de las NPs e influir en sus propiedades superficiales. También los carotenoides y las vitaminas podrían aportar a la estabilidad general y a las propiedades antioxidantes de las NPs [47].

Como se mencionó anteriormente, el sargazo, al ser una fuente rica en compuestos bioactivos, también puede contener constituyentes capaces de participar en el proceso de reducción de las NPs. Los florotaninos, es un tipo de compuesto polifenólico exclusivo de las algas pardas [54] que tienen el potencial para actuar como agentes reductores en la síntesis de NPs. Además, los fucoidanos pueden tener propiedades reductoras y participar en la reducción de iones metálicos durante la síntesis de NPs [55].

Las proteínas pueden promover la reducción de los iones metálicos para formar NPs, mientras que ciertos aminoácidos, como la cisteína y la tirosina pueden tener propiedades reductoras y desempeñar un papel importante en el proceso de síntesis verde. Los carbohidratos del *Sargassum spp.*, incluidos los azúcares como la glucosa, podrían actuar como agentes reductores en la síntesis de NPs [56]. Los terpenoides y alcaloides son metabolitos secundarios con diferentes propiedades químicas con posibles capacidades reductoras [39].

Varios grupos funcionales de los compuestos bioactivos pueden asociarse a la reducción de iones metálicos durante la síntesis verde, contribuyendo a la formación de NPs. Algunos grupos funcionales que se encuentran comúnmente en los compuestos bioactivos del sargazo y otras fuentes naturales, y que están asociados con las reducciones en la síntesis de NPs son los grupos hidroxilo que tienen propiedades redox-activas y pueden actuar como donantes de electrones, participando en la reducción de iones metálicos [57].

Diversos compuestos, incluidos ciertos polifenoles, cetonas y aldehídos contienen grupos amino, en aminoácidos y proteínas, grupos carbonilo e hidroxilo que pueden mostrar propiedades reductoras donando electrones durante las reacciones redox [58]. Los grupos sulfato, los grupos carboxilo y los azúcares reductores pueden participar en

reacciones redox y contribuir a la reducción de iones metálicos [59]. La acción colectiva de múltiples grupos funcionales dentro de los compuestos bioactivos del *Sargassum* contribuye a la reducción y estabilización general de las NPs durante la síntesis verde.

1.5 BC y sus propiedades

El BC es un tipo de carbón vegetal que se produce a partir de materiales orgánicos mediante un proceso llamado pirólisis. La pirólisis consiste en el tratamiento térmico de la biomasa (como madera, residuos agrícolas o desechos orgánicos) en ausencia de oxígeno. Este proceso convierte la biomasa en un material estable, rico en carbono, que es el BC. Los BCs son conocidos por su estructura porosa, su elevada área superficial y su estabilidad para diferentes aplicaciones. Además, se sabe que las propiedades estructurales y eléctricas de los materiales de carbono pueden afectar la dispersión de las NPs metálicas, al utilizarse como soporte, lo que a su vez afecta las propiedades finales de los catalizadores. También, se ha utilizado para diversos fines, sobre todo en la agricultura. Cuando se añade al suelo, un BC puede mejorar su fertilidad, la retención de agua y la disponibilidad de nutrientes para las plantas. Además, el BC puede contribuir al secuestro de carbono, ya que el carbono del BC es relativamente estable y puede persistir en el suelo durante mucho tiempo, reduciendo potencialmente los niveles de CO₂ en la atmósfera. El uso de BC se considera una forma de gestión sostenible del suelo, ya que puede ayudar a mitigar el cambio climático mediante el secuestro de carbono, la mejora de la salud del suelo y la promoción de prácticas agrícolas sostenibles [60].

El BC puede producirse a partir de diversas fuentes de biomasa. Algunas de las fuentes de biocomposta más utilizadas para producir BC son la biomasa de la madera, incluidos los residuos forestales, el aserrín, cáscaras de arroz, la paja de trigo, cáscaras de frutos secos como el coco, la almendra o la nuez pueden utilizarse como materia prima para el BC entre muchos otros [61]. La elección de la fuente de biomasa puede afectar a las características del BC resultante, incluida su estructura física, composición química y aplicaciones potenciales. Es importante tener en cuenta factores como la disponibilidad, la sostenibilidad y las propiedades deseadas del BC a la hora de seleccionar la fuente de biomasa para la producción de BC. Además, las condiciones de pirólisis (temperatura, duración y niveles de oxígeno) durante el proceso de producción también pueden influir en las propiedades del BC. El proceso de pirólisis para la generación de estos soportes es neutral a la emisión de CO₂ haciéndolo más amigable con el ambiente [62]. Estos BCs pueden mejorar su área superficial mediante el uso de agentes activantes que incrementan aún más el área superficial durante el proceso de pirólisis [63]. El proceso

de activación se puede hacer en dos formas (i) activación física o térmica usando CO₂ o vapor a 800–900 °C; y (ii) activación química usando KOH, ZnCl₂, H₃PO₄, etc. típicamente en el rango de 450–650 °C [64]. Aunque el BC podría adoptarse como una alternativa versátil para utilizarse como sustrato, su química de superficie está limitada debido a la naturaleza no estequiométrica de la biomasa original, las hibridaciones sp² y sp³ dentro del carbón indican el grado de grafitización de la muestra lo que puede estar relacionado a una alta actividad o estabilidad dependiendo de la intensidad de las bandas D y G [65].

1.6 Síntesis de BC a partir del sargazo

La obtención de BC a partir de algas puede ofrecer varias ventajas, aunque cabe señalar que la producción de BC a partir de algas es menos común en comparación con otras fuentes de biomasa. Algunas ventajas potenciales del uso de algas para la producción de BC son altas tasas de crecimiento porque las algas son conocidas por sus rápidas tasas de crecimiento en comparación con muchas plantas terrestres; las algas suelen contener altos niveles de nutrientes, incluyendo nitrógeno, fósforo y potasio [66]. Cuando la biomasa de las algas se convierte en BC, estos nutrientes pueden quedar retenidos en él, convirtiéndolo en una enmienda del suelo potencialmente valiosa que puede mejorar la fertilidad. Otra característica importante, es que ciertos tipos de algas son conocidas por su capacidad para acumular metales pesados y otros contaminantes del agua [67]. El uso de algas para la producción de BC puede ofrecer un medio de incorporar estos contaminantes en una forma estable, reduciendo la contaminación ambiental. Diferentes tipos de algas pueden tener propiedades únicas que pueden ser ventajosas para aplicaciones específicas, como la mejora del suelo o el tratamiento de aguas residuales [68].

En general, cualquier biomasa de algas puede utilizarse para producir BC mediante pirólisis, pero ciertos tipos de algas pueden considerarse más comúnmente para este fin. Las microalgas son algas microscópicas que pueden encontrarse tanto en agua dulce como en ambientes marinos [69]. Algunos ejemplos son la *Chlorella* y la *Spirulina* [70], [71]. Las microalgas son conocidas por su rápido crecimiento y su alto contenido en lípidos, lo que las convierte en interesantes candidatas para la producción de bioenergía y BC. Por otro lado, Las macroalgas, comúnmente denominadas algas marinas, son candidatas potenciales para la producción de BC, como el *Sargassum spp.* Estas algas son abundantes en los ambientes marinos. *Sargassum* es un género de macroalgas pardas que se encuentran en los océanos tropicales y subtropicales. Algunas especies de sargazo han sido estudiadas para su uso potencial en la producción de BC debido a

su abundancia y a los retos asociados a la gestión de floraciones excesivas [72]. Además, las condiciones de pirólisis durante el proceso de producción pueden influir en las propiedades del BC resultante, independientemente del tipo de algas utilizado [73].

1.7 Compósitos

Un compuesto es un material fabricado por la combinación de dos o más tipos de componentes con propiedades distintas que presentan propiedades superiores como conjunto que de manera individual. El propósito de crear materiales compuestos es aprovechar las características deseables de cada material constituyente, dando como resultado un material compuesto que presenta propiedades mejoradas o adaptadas en comparación con los componentes individuales [74]. Los usos y beneficios más comunes de los materiales compuestos incluyen resistencia y rigidez mejoradas, alta conductividad eléctrica, excelentes propiedades térmicas, gran flexibilidad, así como la reducción de peso, la corrosión, la degradación y sobre todo el costo. En general, el uso de materiales compuestos permite el desarrollo de materiales con propiedades personalizadas que contribuyen a los avances en diversas industrias [75].

Existen varios tipos de materiales compuestos, cada uno con sus propias propiedades y aplicaciones. Los tipos más comunes de materiales compuestos son los reforzados con fibra, fibra de vidrio, fibra de carbono, aramida, materiales compuestos con partículas, madera contrachapada, materiales laminados, materiales compósitos de matriz cerámica (CMC), cerámica reforzada, materiales compósitos de matriz polimérica metálica, materiales compósitos de matriz de aluminio (AMC), materiales compósitos de matriz metálica (MMC) y materiales compósitos de matriz polimérica (PMC) [76].

Estas categorías representan una amplia clasificación, y existen numerosas variaciones y materiales específicos dentro de cada tipo de compuesto. La elección de un material para el compuesto en concreto depende de las propiedades deseadas y de la aplicación prevista. Cuando se incorporan NPs a una matriz, se pueden emplear varios métodos para garantizar una dispersión adecuada, estabilidad y un refuerzo eficaz [77]. La elección del método depende de las propiedades de las NPs, el material de la matriz y las características deseadas del compuesto final. Los métodos utilizados para soportar NPs en una matriz son la modificación de la superficie, el recubrimiento con polímeros, la dispersión de líquidos, la formación in situ, la ultrasonificación, la repulsión electrostática, la modificación química, los campos magnéticos, la síntesis de plantillas, la deposición capa a capa y la sonicación. En la sonicación pueden utilizarse ondas ultrasónicas para

dispersar NPs en un líquido o matriz. La energía mecánica generada durante la sonicación ayuda a romper los aglomerados y garantiza una dispersión uniforme [78], [79].

1.7.1 Compósitos del tipo metal-BC

El soporte de NPs metálicas sobre BC implica varias consideraciones para garantizar una dispersión, estabilidad y compatibilidad eficaces. Un factor clave para tener en cuenta cuando se trabaja con NPs metálicas sobre un soporte de BC son los grupos funcionales en la superficie del BC que pueden mejorar la interacción con las NPs metálicas. Estos grupos funcionales pueden proporcionar sitios de unión para las NPs, mejorando su adhesión y dispersión sobre el BC [80]. Otra consideración es el área superficial y la porosidad. Una mayor área superficial y una estructura porosa pueden proporcionar más sitios para que se adhieran las NPs metálicas, mejorando su distribución y estabilidad. Comprender la carga superficial tanto del BC como de las NPs metálicas permite entender las interacciones que pueden influir en la dispersión y estabilidad de las NPs en la superficie del BC. También son importantes factores como la reactividad química, el tamaño y la forma de las NPs. Otras consideraciones importantes consisten en sintetizar las NPs metálicas directamente sobre la superficie del BC (síntesis in situ), aplicar recubrimientos poliméricos o aglutinantes al BC, evitar la aglomeración, factores como el pH, la temperatura y los niveles de humedad pueden afectar a la estabilidad de las NPs [81].

La elección de la NP metálica depende del uso previsto del compuesto BC-metal. Los metales comúnmente soportados en el biocarbón y sus aplicaciones son Ag, Al, Au, Cu, Fe, Mn, Ni, Pt, Ti y Zn como algunos ejemplos, y la selección de un metal específico para el soporte de BC depende de factores como la aplicación objetivo, las propiedades del metal y la funcionalidad deseada del material compuesto. La versatilidad de los compuestos metálicos soportados por BC los hace valiosos en áreas como la recuperación medioambiental, el tratamiento del agua y la catálisis [82], [83].

1.8 Catálisis

La catálisis es un proceso en el que una sustancia llamada catalizador aumenta la velocidad de una reacción química al reducir la energía de activación necesaria para que se produzca la reacción. El catalizador en sí no se consume en la reacción y no experimenta ningún cambio químico permanente. En cambio, facilita la reacción

proporcionando una vía de reacción alternativa que requiere menos energía. Existen dos tipos principales de catálisis: la "catálisis homogénea", en la que el catalizador se encuentra en la misma fase (líquida o gaseosa) que los reactivos, y la "catálisis heterogénea", en la que el catalizador se encuentra en una fase diferente (normalmente sólida) a la de los reactivos. Ésta es la forma más común de catálisis en las aplicaciones industriales [84].

La energía de activación es la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química. Al reducir esta barrera, un catalizador permite que la reacción se produzca más fácilmente y a mayor velocidad. Un catalizador consigue esto con la primera adsorción (unión) de moléculas reactivas en su superficie. Este paso es importante porque acerca a los reactantes, aumentando la probabilidad de que se produzcan colisiones con éxito. Después forma un intermedio que es un estado temporal que tiene menor energía que los reactantes iniciales pero mayor que los productos finales. A continuación, el intermedio se libera de la superficie del catalizador. El producto intermedio desorbido se somete a otras reacciones para formar los productos finales de la reacción. Una vez que se han formado los productos, el catalizador se libera sin cambios y queda libre para participar en el siguiente ciclo de la reacción [85].

1.8.1 Catálisis heterogénea y homogénea

Los catalizadores homogéneos y heterogéneos pueden emplearse para diferentes reacciones. La elección entre uno y otro depende de factores como los requisitos específicos de la reacción, la naturaleza de los reactivos y las propiedades deseadas del catalizador. Cada tipo tiene sus ventajas e inconvenientes, y la elección depende a menudo de factores como las condiciones de reacción, las propiedades de los reactivos y consideraciones prácticas [86]. Algunos puntos generales para considerar como ventajas de la catálisis homogénea son un mejor control porque se distribuyen uniformemente en el medio de reacción. A veces puede funcionar en condiciones de reacción más suaves, lo que puede ser ventajoso para ciertos tipos de reacciones o cuando se trata de reactivos sensibles. El diseño molecular de los catalizadores homogéneos puede adaptarse con mayor precisión a reacciones específicas, lo que permite un ajuste fino de la actividad catalítica y la selectividad. Por otro lado, las ventajas de la catálisis heterogénea son la facilidad de recuperación y reutilización del catalizador. El catalizador suele estar en una fase sólida, que puede separarse más fácilmente de la mezcla de reacción. La catálisis heterogénea suele ser más compatible con los procesos industriales, especialmente cuando se trata de reacciones a gran escala. El uso de

catalizadores sólidos simplifica la separación y reduce la necesidad de pasos adicionales de purificación. Los catalizadores sólidos suelen ser más robustos y duraderos, lo que los hace adecuados para condiciones de reacción duras y tiempos de reacción más largos [87]. Además, en algunos casos también se exploran enfoques híbridos que combinan características tanto de la catálisis homogénea como de la heterogénea.

1.9 Reducción catalítica de 4-NF

La conversión de 4 nitrofenol en 4 aminofenol implica un tipo diferente de reacción conocida como reducción, en la que el grupo nitro ($-\text{NO}_2$) se reduce a un grupo amino ($-\text{NH}_2$). En el proceso es posible añadir un catalizador para acelerar una reacción química, incluyendo la reducción de nitrofenol a aminofenol, se puede llamar reducción catalítica. Los investigadores eligen las NPs en función de su actividad catalítica y su estabilidad. Los catalizadores de NPs más comunes para este tipo de reacción incluyen metales como Au, Ag, Cu, Cr, Pt, Pd y entre otros. En algunos casos, las NPs pueden estar soportadas sobre un material sólido (por ejemplo, carbono, sílice) para mejorar la estabilidad y facilitar la recuperación para su reutilización. Las NPs proporcionan sitios activos para que se produzca la reacción. La catálisis con NPs ofrece ventajas como una elevada actividad catalítica, una mayor superficie y la posibilidad de ajustar las propiedades catalíticas [88].

La reacción completa de la catálisis del nitrofenol implica la reducción del nitrofenol a aminofenol. Esta podría representarse como: $4\text{-NF} + \text{NPs (metálicas)} + \text{H}_2$ (NaBH₄ como precursor del H activo) $\rightarrow 4\text{-AF} + \text{Agua} + \text{NPs metálicas (regeneradas)}$ donde las NPs no son consumidas ya que actúan como catalizador. Aunque la reducción de 4-NF por NaBH₄ es termodinámicamente posible con energía libre de Gibbs negativa, la fuerte repulsión entre las especies de la misma carga (anión nitrofenolato y iones de BH_4^-) evita que se produzca la reacción. El uso de catalizadores metálicos en la reducción del 4-NF es fundamental ya que es el catalizador (partícula metálica) quien se encarga de transferir los electrones provenientes del NaBH₄ a 4-NF. Los catalizadores de tamaño nanométrico pueden acelerar la reacción de reducción del nitrofenol a través de varios mecanismos, aprovechando sus propiedades únicas [89], [90]. Algunas formas en las que intervienen las NPs para acelerar esta reacción son su elevada área superficial, debido a que las NPs tienen una elevada relación área superficial/volumen en comparación con partículas más grandes, esta mayor área superficial proporciona más sitios activos para la adsorción de moléculas reactantes, facilitando la reacción, el pequeño tamaño y la forma de las NPs conduce a una mayor reactividad [91]. La presencia de NPs metálicas catalizadoras proporciona sitios donde las reacciones de reducción pueden ocurrir más fácilmente. Las

NPs también pueden facilitar la transferencia de electrones durante las reacciones redox implicadas en la reducción del 4-NF ya que tienen la capacidad para transferir eficazmente electrones entre los reactantes y así pueden contribuir a la eficacia catalítica global [92].

1.10 Caracterización de los materiales

Las muestras se analizarán de acuerdo con las técnicas de caracterización descritas a continuación, se incluye la información de equipos utilizados, principio de funcionamiento e información esperada de las caracterizaciones.

1.10.1 Difracción de Rayos-X

Las estructuras cristalinas de las NPs de Au y Ag fueron obtenidas mediante un difractómetro Malvern PANALYTICAL modelo EMPYREAN con una fuente de Cu-K α (Fig 1.4a). Para esta medición las muestras en polvo fueron colocadas sobre un porta muestras de cero difracción en un rango 2θ de 10 a 90°. Las muestras de compósitos Au@BC y Ag@BC fueron analizadas en un difractómetro Bruker D2 Phaser que también cuenta con una fuente de radiación de cobre (Fig 1.4b) en un rango de 9.99 a 99.99°.



Fig 1.4 Difractómetro EMPYREAN (a) y Bruker D2 (b).

En la Fig 1.5 se observa el funcionamiento de la técnica de DRX, en el cual, con un filamento de tungsteno excitado mediante una alta tensión, produce el escape de electrones que colisionan con un blanco emitiendo rayos X que son filtrados comúnmente por una ventana de berilio para obtener solo aquellos de la capa K. La longitud de onda de estos fotones es alrededor de 0.154 nm y se encuentra cercano al orden de tamaño de los arreglos de átomos en los materiales.

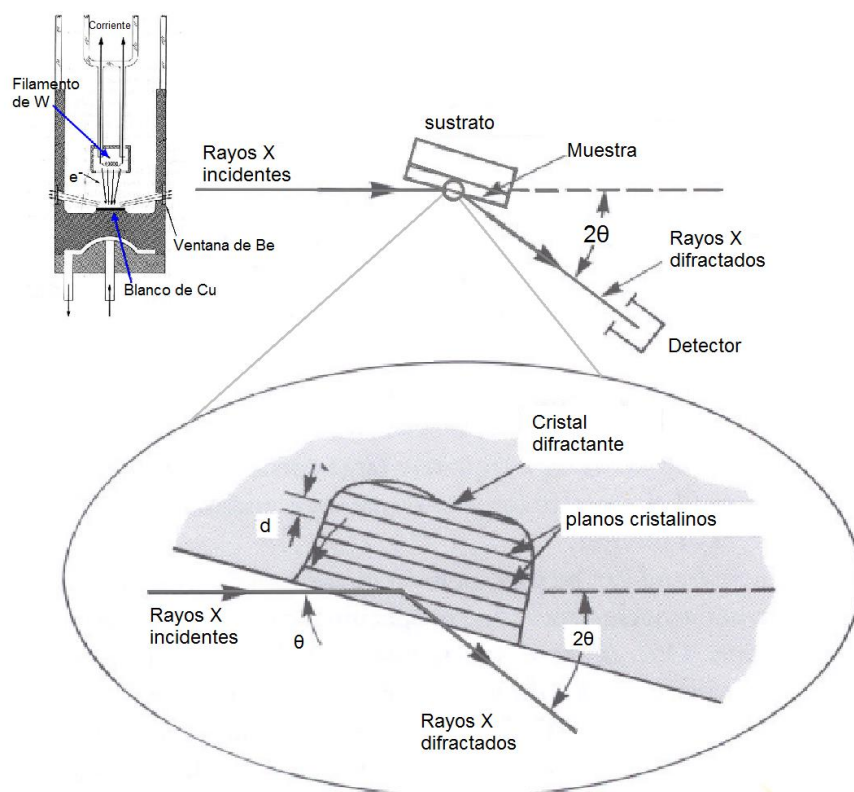


Fig 1.5 Esquema de funcionamiento de un difractómetro desde la fuente hasta la interacción con la muestra [94].

Una vez estos rayos X interaccionan con la muestra son difractados en diferentes direcciones produciendo interferencias constructivas y destructivas dependiendo del arreglo de los átomos en el material. Gracias a la periodicidad del arreglo de los átomos dentro de un cristal (o policristal) es posible determinar las fases cristalinas mediante la ley de Bragg. Con la ley de Bragg se puede determinar para las interferencias constructivas la distancia “ d ” de separación entre los planos atómicos, si conocemos la longitud de onda “ λ ”, la cual es característica para Cu-K α , el ángulo “ θ ” entre el plano de dispersión y el haz de incidencia, esta relación es mostrada en la ecuación 1.

$$\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

Para un material ordenado es posible con esta técnica identificar las fases del material, determinar el tamaño de cristalito, tensiones en la red y parámetros de celda [93].

1.10.2 Espectroscopía de UV-Vis

Las propiedades ópticas de las muestras sintetizadas y las pruebas catalíticas fueron realizadas en un equipo Agilent-Varian modelo Cary 5000 utilizando celdas de cuarzo en rango de 200 a 800 nm. Este equipo cuenta con dos lámparas, un bulbo de Tungsteno y otra lámpara de deuterio (D_2) con las que emite la luz hasta el monocromador que cuenta con doble rejillas para sus dos canales con los que hace interacción con la muestra en solución y la de referencia, que contiene el solvente en el que está suspendida la muestra. Después de la interacción con el analito, esta luz transmitida es recibida por dos detectores, un fotomultiplicador (PMT) para la región del visible y ultravioleta y un diodo de InGaAs para la región del NIR [95]. Las pérdidas de intensidad debido a la interfase por el solvente y la celda están integradas en el equipo ya que al ser de doble canal la señal obtenida en la referencia es restada a la muestra. Al medir la absorbancia de la luz es posible relacionar cambios en la concentración de los analitos gracias a la relación de la intensidad de los picos mediante la ley de Beer-Lambert en la ecuación 2.

$$A = \epsilon bc \quad (2)$$

Posteriormente, la absorbancia “A” es proporcional a la concentración “c” al determinar el camino de paso óptico “b” y el coeficiente de extinción molar “ ϵ ” son constantes dando como resultado la determinación de la presencia de NPs al conocer el valor de su RPS o el cambio en la concentración de 4-NF en la reacción catalítica.

1.10.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La identificación de grupos funcionales en BC se obtuvo en un equipo FTIR Bruker modelo Tensor II mediante 32 escaneos en el rango de 4000 a 500 cm^{-1} usando una punta de diamante ATR en un rango de 4 cm^{-1} . La muestra del extracto se midió en un espectrómetro Perkin Elmer (Spectrum Two) en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Estos equipos contienen un diodo que genera una luz en diferentes zonas del infrarrojo (IR-lejano, IR-medio e IR-cercano), la luz pasa por el interferómetro y de allí a la muestra, el interferograma es convertido mediante la transformada de Fourier (FT) a intensidad en función del número de onda. Para el caso de las muestras ópticamente densas se utiliza el módulo de reflectancia total atenuada (ATR) (Fig 1.6) que mediante un material ATR (diamante para nuestros equipos) permiten reflexiones internas al material, midiendo únicamente las ondas evanescentes que interactúan con la muestra. Al interactuar la luz con la muestra esta radiación IR puede ser absorbida por los enlaces covalentes polares que generan ciertas vibraciones características en las moléculas [96][97].

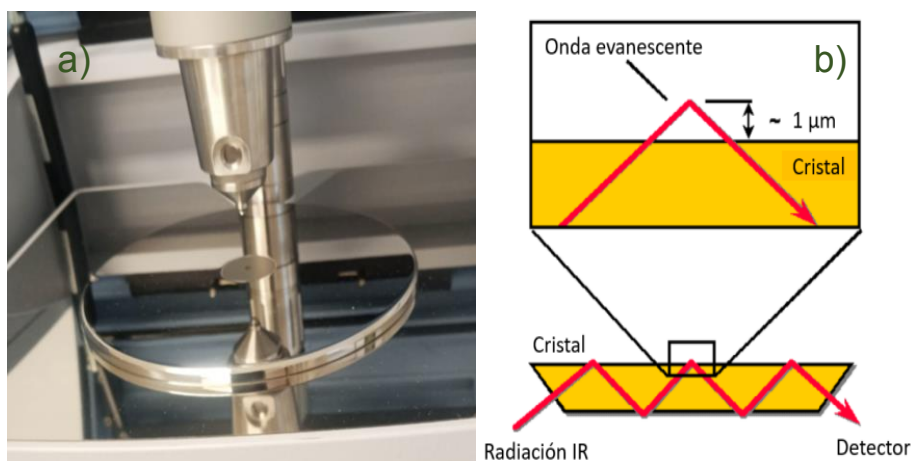


Fig 1.6 (a) Punta del módulo ATR en el equipo, (b) Interacción de la radiación IR con la muestra en el módulo ATR [98].

1.10.4 Microscopía Electrónica de Barrido

La composición de las NPs metálicas por mapeo elemental junto con las micrografías de NPs y de los compósitos fueron determinados por un microscopio electrónico de barrido

de emisión por campo marca JEOL modelo JSM-7800F que cuenta con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS) Oxford X-Max. El equipo cuenta con un cañón de electrones con el cual a través del paso de una corriente de algunos pA hasta 200 nA por un filamento de tungsteno libera electrones que pasan a ser acelerados mediante un voltaje de entre 0.1 kV y 30 kV. Después el haz es condensado mediante lentes electromagnéticos y un juego de bobinas para generar un barrido de electrones sobre la muestra. La interacción de estos electrones (primarios) con los átomos de la muestra genera electrones y fotones que posteriormente son detectados. Debido a las formas de interacción los electrones detectados pueden ser electrones secundarios de donde se obtiene una imagen de la topología y morfología de la superficie, electrones retro dispersados con los que se pueden obtener imágenes con mayor grado de profundidad pero que depende del número atómico de los elementos “Z” en la muestra para su contraste, rayos X que son utilizados en un analizador de microsonda electrónica (EMPA), electrones Auger que son utilizados generalmente para la caracterización de la composición de semiconductores, luz emitida conocida como catodoluminiscencia (CL) y electrones absorbidos que posteriormente pueden ser medidos por una técnica de análisis conocida como corriente inducida por haz de electrones (EBIC). Dependiendo de la información que se desee obtener es la aceleración con la que se proyectan los electrones y el uso de los detectores. Cada señal proviene de distintas profundidades de penetración, la información más superficial proviene de los electrones Auger que solo penetran 1 nm en la muestra, seguidos de los electrones secundarios que se obtienen entre 5 y 50 nm de profundidad, a mayor profundidad se encuentran electrones retrodispersados, rayos X característicos y rayos X continuos que pueden provenir de hasta micrómetros. Por ejemplo, en este equipo para una señal con excitación en el cañón de 5 nA, una aceleración de 15 kV y una distancia de trabajo de 10 mm se tiene una resolución de 3 nm. También se debe tomar en cuenta que a bajos “Z” los electrones tienden a entrar fácilmente en la muestra y estos son absorbidos, mientras que a altos “Z” hay mayor dispersión en la superficie y una buena proporción de electrones retrodispersados [99][100]. Los EMPA más comunes son los EDS y espectrómetros de dispersión de longitud de onda (WSD). En nuestro caso se utilizó un EDS que consta de un detector de silicio policristalino de un solo disparo, en el cual el rayo X después de pasar de una membrana ultradelgada puede activar un área que puede detectar hasta 80 mm² transformando esta energía en señales eléctricas que después son comparadas para detectar elementos en la muestra desde Berilio hasta Plutonio. Estos rayos X son emitidos por la muestra luego de que el electrón secundario deje una vacante en los

orbitales más próximos al núcleo y sean sustituidos por un electrón de capas externas provocando un excedente de energía [99][101].

1.10.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

La morfología de las NPs fue determinada mediante un microscopio electrónico de transmisión de baja y alta resolución Joel JEM 2200 FS con un cañón de emisión de 200kV. Este equipo cuenta con una fuente de electrones tipo Schottky de ZrO con W (100) con corriente de prueba de 0.5 nA con aceleración de electrones de hasta 200 kV con los que se pueden obtener imágenes de alta resolución (HR), ultra alta resolución (UHR), muestras de alta inclinación (HT), para muestras criogénicas (CR) y de alto contraste (HC) cuyas resoluciones van desde 0.1 nm hasta 0.31 nm [102]. Las muestras de tan solo algunos cientos de nanómetros son colocadas en una rejilla de cobre recubierta con carbón, ya que en esta técnica el objetivo principal es que el haz de electrones de entre 2 y 5 nm atraviese la muestra. Después de pasar por la muestra pasa por una serie de lentes y aperturas que llevan a un filtro de energía que permite quitar la señal de los electrones que perdieron energía para pasar a los diferentes detectores del equipo. Para los electrones que pasan perpendiculares a la muestra en los que se obtienen imágenes TEM y patrones de difracción de electrones se tiene una cámara CCD (de dispositivo de carga acoplada) y para aquellos que son transmitidos en el modo de barrido (STEM) se tiene un detector de campo oscuro (DF) y un detector de campo brillante (BF). Para la detección en el campo brillante el haz pasa directamente a un sensor colocado en la base del equipo, mientras que para el campo oscuro un detector anular de gran apertura angular (HAADF) es colocado entre los lentes de proyección y el sensor de campo brillante. Este último sensor muestra el contraste Z dependiendo del promedio del número atómico sin fenómenos de interferencia con el haz de electrones con lo que combinado con un detector EDS permite realizar un mapeo elemental [99], [102].

1.10.6 Potencial Zeta

La carga superficial neta de las NPs se obtuvo en un equipo Zeta-sizer Nano Serie ZS90 marca Malvern. Para la adquisición de las señales ópticas se utilizaron una fuente láser

de He-Ne con longitud de onda de 632.8 nm que provee de la luz que pasa por la celda capilar plegable DTS1070, en la cual se agrega la solución coloidal a medir y cuenta con los contactos para agregar el potencial eléctrico. La señal óptica proporcionada por el láser sirve para medir el paso de las partículas dentro de la celda y con esto obtener información del tamaño medio de partículas y las velocidades de movimiento de éstas, datos necesarios para calcular la movilidad electroforética. Esta luz es transmitida hasta un detector de ángulos de dispersión de hasta 90° por el cual se pueden medir rangos de partículas de diámetro entre 0.3 nm a 5 μm para el modo de medición de tamaño de partícula y rangos de 3.8 nm a 100 μm para el modo de medición de potencial Z. En los contactos de la celda se agrega un voltaje para promover movilidad electroforética en las partículas, la cual es aquella en la que se genera un movimiento de partículas cargadas debido a un campo eléctrico aplicado. Posteriormente los datos obtenidos por el sensor son interpretados por la técnica de medición M3-PALS®, el análisis de fase de luz dispersa (PALS) es una variación del método de velocimetría laser de efecto Doppler (LDV) en la cual mediante los desplazamientos de fase en la frecuencia de la luz es posible detectar la velocidad de las partículas midiendo movilidades electroforéticas de hasta $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$. El sistema de análisis M3 consiste en la determinación del potencial Z mezclando la medición de una capa estacionaria y el método de aplicación rápida de un campo reversible (FFR), aplicando un campo eléctrico y revirtiéndolo con diferentes velocidades de cambio de sentido. Con esta técnica es posible suprimir la aportación al potencial Z que se obtiene de la movilidad electro-osmótica en las paredes del capilar. En el equipo es posible medir potenciales Z menores a $\pm 500 \text{ mV}$, conductividades menores de 200 mScm^{-1} y rangos de movilidad menores a $20 \times 10^{-6} \text{ cmV}^{-1}\text{s}^{-1}$ [103], [104]. Bajos valores de potencial Z están asociados a aglomeraciones de las NPs mientras que altos valores de potencial Z implican la existencia de fuerzas repulsivas entre las NPs mejorando la estabilidad en tamaño de éstas [105].

1.10.7 Espectroscopía Raman

El espectro Raman fue obtenido mediante un equipo Thermocientific modelo “DRX” con una fuente láser de He-Ne ($\lambda = 633\text{nm}$). En este equipo se genera una luz monocromática que interactúa con la muestra. Los fotones pueden producir dispersiones elásticas (dispersiones Rayleigh) en las cuales se mantiene la misma frecuencia, en su interacción con la red también puede tener dispersiones inelásticas en las que sufre un cambio en la

frecuencia (dispersión Raman). Las dispersiones Raman en las que el fonón de la red es absorbido se les llama desplazamiento anti-Stokes, aquellas en las que el fotón pierde energía son llamadas desplazamiento Stokes (Fig 1.7). Las dispersiones Raman están asociadas a información de las redes cristalinas, portadores de carga en la superficie del material, concentración de impurezas y concentración de defectos, entre otras propiedades. Es por esta razón que para analizar estas dispersiones el equipo utiliza un filtro Notch para suprimir los fotones cuya frecuencia es igual a la de la fuente [106]. En un espectro Raman se puede encontrar información de la composición química, cristalinidad, polimorfismo o cambios en presión y temperatura, gracias a la intensidad de las señales o “bandas”. Por ejemplo, en BCs, la intensidad de la banda D y G dan información del grado de orden en la estructura [107].

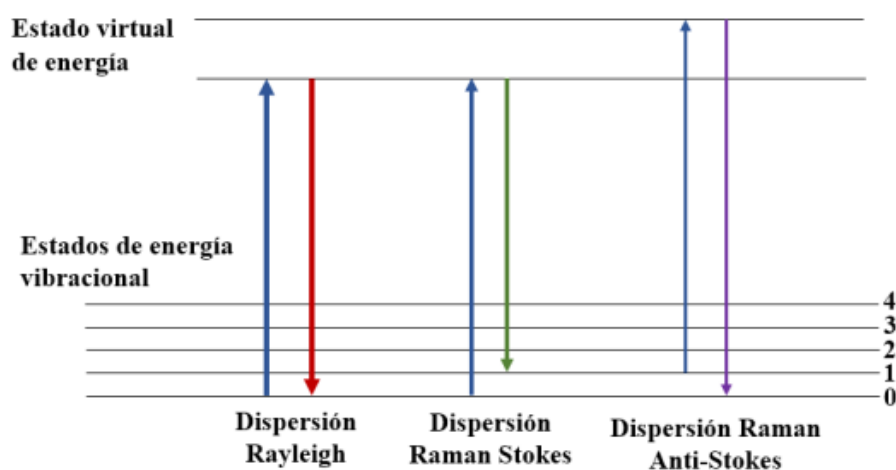


Fig 1.7 Esquema del efecto Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes en espectros Raman [108].

1.10.8 Análisis elemental CHNS

La composición elemental de BC fue medida en un equipo Thermoscientific elemental Analyzer Flash 2000. La técnica CHNS, también conocida como análisis elemental o análisis de combustión, es un método utilizado para determinar la composición porcentual de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) en una muestra. El principio básico implica la combustión de la materia orgánica en un entorno controlado para convertir el carbono y el hidrógeno en dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), respectivamente. El nitrógeno se convierte en gas nitrógeno (N_2) y el azufre en dióxido de azufre (SO_2). Para preparar la muestra se pesa cuidadosamente la muestra orgánica y se coloca en una cámara de combustión. La muestra suele mezclarse con una cantidad conocida de un agente oxidante (normalmente óxido de cobre, CuO) para garantizar una

combustión completa. La muestra, junto con el agente oxidante, se somete a altas temperaturas (normalmente en torno a 900-1000°C) en un horno de combustión. En presencia de un exceso de oxígeno, la materia orgánica se somete a combustión, produciendo productos gaseosos. Los gases recogidos suelen separarse utilizando diversos métodos, como columnas de absorción o membranas, para aislar cada componente (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2). Cada gas se analiza cuantitativamente. La cantidad de CO_2 puede determinarse haciéndolo pasar por una solución que absorbe CO_2 , formando ácido carbónico (H_2CO_3), que puede valorarse. La cantidad de H_2O puede determinarse capturando y pesando el agua producida. Las cantidades de N_2 y SO_2 pueden medirse utilizando detectores o técnicas analíticas adecuadas. Proporciona información valiosa sobre la composición elemental de una muestra. Es especialmente útil en campos como la química orgánica, la ciencia medioambiental y la ciencia de los materiales, donde conocer la composición de los materiales orgánicos es esencial para comprender sus propiedades y comportamiento [109].

1.10.9 Isotermas de adsorción-desorción

Para determinar el área superficial específica se realizó el análisis de la adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Quanta Chrome Nova 2200e a 10 metros sobre el nivel del mar. Las isotermas de adsorción y desorción son técnicas experimentales utilizadas para estudiar el comportamiento de sorción de un material, normalmente un gas o un líquido, sobre o desde la superficie de un material sólido. Estas isotermas proporcionan información valiosa sobre las propiedades superficiales del material, como su porosidad, área superficial y afinidad por las especies adsorbidas [110].

El material investigado suele ser un sólido, como un polvo o una sustancia porosa. La muestra debe prepararse y secarse adecuadamente para eliminar cualquier resto de humedad o contaminantes. Antes de iniciar las mediciones de adsorción, la muestra suele desgasificarse para eliminar cualquier gas residual o contaminante. Esto suele hacerse aplicando vacío o calentando la muestra. La muestra se expone a presiones o concentraciones variables del gas adsorbente, y la cantidad de gas adsorbido se mide a cada presión o concentración. La muestra, que tiene adsorbido gas adsorbente en su superficie, se somete a presiones o concentraciones decrecientes del gas desorbente. La cantidad de gas desorbido se mide a cada presión o concentración. Estos instrumentos están equipados con sensores para medir la cantidad de gas adsorbido y desorbido de la muestra [111].

Los datos obtenidos de las mediciones de adsorción-desorción se utilizan para construir una isoterma de adsorción-desorción. Se trata de un gráfico de la cantidad de adsorbato adsorbido y desorbido por unidad de masa de la muestra frente a la presión o concentración del gas. La forma de la isoterma y la cantidad de adsorbato adsorbido en saturación proporcionan información sobre la superficie y la porosidad del material. La forma de la isoterma y el punto de saturación también pueden dar información sobre la capacidad de adsorción del material. La pendiente y la forma de la isoterma pueden proporcionar información sobre la afinidad del material por el adsorbato. La comparación de las isotermas de adsorción y desorción puede revelar información sobre la histéresis, que puede ser indicativa de cambios estructurales en el material durante el proceso de adsorción. Los datos obtenidos suelen analizarse utilizando modelos como el BET (Brunauer-Emmett-Teller) para la determinación del área superficial [112].

El método BET (Brunauer-Emmett-Teller) se utiliza habitualmente para determinar la superficie específica de un material, especialmente los sólidos porosos, analizando los datos de la isoterma de adsorción. La gráfica BET implica el cálculo de la cantidad de la ecuación 3, donde P es la presión relativa, P_0 es la presión de saturación y V_0 es el volumen del gas adsorbido en la monocapa.

$$\frac{P}{V_0(P_0 - P)} \quad (3)$$

La gráfica BET contiene una región lineal, típicamente a baja presión relativa donde ocurre la adsorción de la monocapa, entre 0.03 y 0.5 de presión relativa. En ella se realiza una extrapolación con una línea recta, con la ecuación 4, donde C es una constante.

$$\frac{P}{V_0(P_0 - P)} = \frac{C - 1}{CP} + \frac{1}{CP_0} \quad (4)$$

De la pendiente e intercepto de esta línea se extrae el valor de la constante C y con ella el valor de V_0 . Con este valor es posible encontrar el área específica BET (S_{BET}) con la fórmula en la ecuación 5, donde S_m es el área superficial para una monocapa de Nitrogeno molecular, típicamente 16.2 Å^2 , y N_A es el número de Abogadro.

$$S_{BET} = \frac{N_A V_0}{S_m} \quad (5)$$

Este método supone que las moléculas de gas forman una monocapa en la superficie del material y extrapola la parte lineal de la isoterma para estimar la capacidad de la monocapa. A continuación, se calcula la superficie específica basándose en esta capacidad de la monocapa [113], [114], [115].

CAPÍTULO 2

Desarrollo experimental

A continuación, se describe la síntesis verde de las NPs metálicas de Au y Ag por el método de reducción química utilizando el SE, así como la síntesis del BC obtenido a través de pirólisis de la biomasa, ambos procedentes del *Sargassum* spp. Las NPs de Au y Ag fueron soportadas sobre el BC para la formación de los compósitos de Au@BC y Ag@BC, se incluye la metodología de este proceso. Después, se describe el procedimiento de reducción catalítica de 4-NF en presencia de NaBH_4 utilizando tanto las NPs de Au y Ag como catalizadores homogéneos y los compósitos de Au@BC y Ag@BC como catalizadores heterogéneos.

2.1 Obtención de los materiales

La muestra inicial de *Sargassum* spp. fue colectada en el estado de Quintana Roo, en las costas de Puerto Morelos. La colecta fue realizada manualmente, extrayéndola de la zona intermareal y colocándola en bolsas de plástico nuevas. El sargazo colectado se lavó con agua de mar para la remoción de exceso de arena y otras impurezas. Posteriormente, en el laboratorio se lavó con abundante agua hasta remover los remanentes de minerales y arena, el sargazo permaneció 1 hora sumergido en agua para eliminar el exceso de sal. Después, se dejó secar al sol alrededor de 48 h, cubierto por una malla sombra hasta eliminar la mayor parte de la humedad. Este proceso es necesario realizarlo a la brevedad posible después de su colecta para evitar la degradación de la biomasa. En la Fig 2.1 se observa parte del proceso del lavado y secado solar del sargazo.

Se realizó una primera molienda del sargazo seco en una moladora semiindustrial de la marca PAGANI utilizando una rejilla con apertura mínima de 1 mm. Posteriormente, la muestra fue colocada en un agitador de tamices marca RO-TAP modelo RX-30 utilizándose los tamices #20 (0.85 mm), #40 (0.425 mm) y #50 (0.3 mm). Es importante mencionar que el polvo de sargazo (PS) utilizado para la síntesis de los extractos fue

obtenido con el tamiz #50. Posteriormente, el PS fue molido en una licuadora comercial y tamizado con un tamiz #80 (0.18 mm) para la obtención del BC.



Fig 2.1 Proceso de lavado (a) y secado al sol del sargazo (b).

De manera alternativa para algunas de las muestras se realizaron dos lavados adicionales al PS. En estos lavados 5.5 g de PS (tamiz #50) fueron dispersados en 100 mL de agua desionizada (DI) por 15 min, posteriormente se recuperó la biomasa resultante del proceso de centrifugación a 5000 rpm durante 10 min a temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra se colocó en un vidrio de reloj para secarse a 80 °C en una estufa durante 2 horas obteniéndose la muestra denominada polvo de sargazo lavado (PSL).

2.1.1 Síntesis verde de NPs de Au

La síntesis comenzó con la preparación del extracto (SE o SEL, dependiendo del polvo de sargazo que sea, PS o PSL). Se mezclaron 2.5 g de PS (obtenido con tamiz #50) o PSL en 50 mL de agua DI en una parrilla de calentamiento a 80 °C en un baño de aceite a temperatura constante y agitación vigorosa durante 15 min. Al transcurrir el tiempo, la

mezcla fue separada mediante dos pasos de centrifugación, el primero a 5,000 rpm durante 5 min y el segundo a 10,000 rpm durante 5 min. De esta separación se obtuvo el sobrenadante, también llamado SE (derivado del PS) o SEL (derivado del PSL), y el residuo asentado en la base de los tubos de centrifuga que posteriormente es desechado. En la Fig 2.2 se presenta un esquema del proceso de síntesis de las NPs de Au. Al terminar el proceso el SE fue guardado en refrigeración a 4 °C para su posterior utilización en la síntesis de las NPs de Au y Ag.

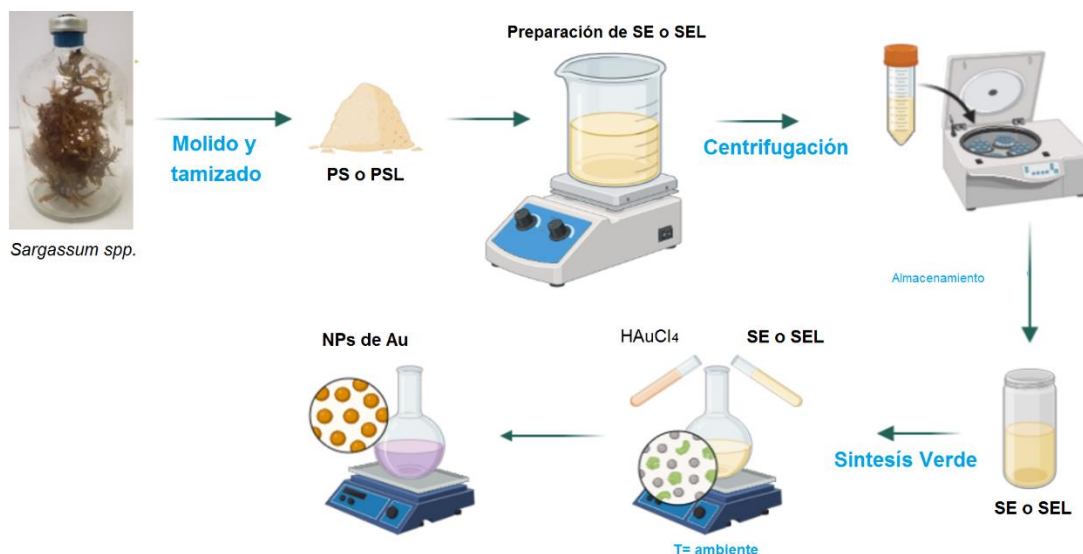


Fig 2.2 Proceso de síntesis verde de las NPs de Au.

Se prepararon dos muestras de NPs de Au variando la relación v/v entre el SE y la sal precursora del oro, utilizando 125 mL de una solución acuosa a 1 mM de HAuCl_4 . En la primera muestra se agregaron 10 mL de SEL con 10 mL de solución de HAuCl_4 en un matraz Erlenmeyer a 340 rpm durante 15 min a temperatura ambiente. Esta muestra se denominó Au 1; inicialmente la muestra se mostraba con coloración amarillo tenue y al terminar la síntesis, de aproximadamente 1 hora, su coloración fue color *purpura* indicando la formación de las NPs de Au. La segunda muestra fue preparada agregando 5 ml de SE a 95 mL de la solución precursora de Au, con una proporción 1:20 en volumen, por lo que a esta muestra se le denominó Au 20. La solución comenzó con coloración amarillo tenue, sin embargo, cambió su coloración a *morado* transcurridas 2 horas. Las muestras fueron guardadas en refrigeración a 4 °C para su posterior caracterización.

2.1.2 Síntesis verde de NPs de Ag

Se prepararon dos muestras de NPs de Ag variando la concentración de la sal precursora y conservando la relación v/v entre el extracto de sargazo y sal precursora de plata de 1:10. Se obtuvieron dos muestras de NPs de plata utilizando diferentes concentraciones de AgNO_3 de 1 mM y 10 mM. En este caso, para la primera muestra se agregaron 10 mL del SEL con 90 mL de solución acuosa a 1 mM de AgNO_3 en un matraz Erlenmeyer a 360 rpm durante 48 horas a una temperatura de 60 °C. A esta muestra se le denominó Ag 1; inicialmente la muestra se mostraba con coloración transparente y al terminar la síntesis su coloración fue color café indicando la formación de Ag NPs. La segunda muestra se preparó agregando 10 mL de SEL a 90 mL de una solución acuosa de 10 mM de AgNO_3 en un matraz Erlenmeyer manteniendo las mismas condiciones de síntesis, por lo que a esta muestra se le denominó Ag 10. La solución comenzó con coloración transparente, y cambió su coloración a café oscuro después de la síntesis. Las muestras fueron guardadas en refrigeración a 4 °C para sus diferentes caracterizaciones. Variaciones en la metodología final se presentan en la nomenclatura de las muestras de Au y Ag con un asterisco (*), indicando que las muestras fueron obtenidas con SE y no con SEL. El motivo por el cual se realizó la síntesis con SEL es para eliminar fases secundarias como AgCl y NaCl. Para más información consultar Apéndice 1 de la estrategia de síntesis y las discusiones en la sección de resultados de DRX.

2.1.3 Síntesis del BC

Para realizar la activación de la biomasa, en 1 L de una solución de KOH a 1 M y se agregaron 25 g de la muestra de PS (separado con tamiz #80). Esta solución se agitó durante una hora y se separó mediante decantación. Finalmente, se dejó secar a 60 °C durante 36 horas. Este procedimiento fue repetido varias veces para obtener una mayor cantidad de muestras.

Posteriormente, se le realizó el proceso de pirólisis a 50 g de la muestra activada con KOH en un horno de tubo horizontal marca Thermoscientific modelo Linderg BlueM a una temperatura de 700 °C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹

en atmósfera inerte con un flujo de nitrógeno de 80 mL min^{-1} . Terminando el proceso se dejó enfriar el equipo hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Después de esto, se realizó el lavado de la muestra, para lo cual se preparó una disolución de HCl 2 M, a 90°C por 1 hora para remover impurezas orgánicas y alcanzar un pH neutro en el BC. Luego se separó el precipitado mediante decantación, se lavó 2 veces con 1 L de agua DI hasta alcanzar un pH neutro. Después, se secó la muestra en un horno a 90°C se produjo aproximadamente 2 g de BC por cada 50 g de PS, el rendimiento fue del 4% [116].

2.1.4 Síntesis de los compósitos de Au@BC y Ag@BC

Primeramente, se prepararon las NPs para ser soportadas en BC de acuerdo con la metodología anteriormente descrita. Por ello, las NPs de Au y de Ag fueron separadas del medio de reacción por centrifugación a 15000 rpm durante 30 min a 10°C . Se descartó el sobrenadante y las NPs sedimentadas volvieron a dispersarse en agua mediante ultrasonificación con la finalidad de retirar las sales que no reaccionaron y algunos otros productos secundarios solubles en agua. Nuevamente se separaron las NPs por centrifugación en las mismas condiciones descritas anteriormente. Este procedimiento de lavado se realizó dos veces para asegurar la mayor pureza de las muestras. Se terminó la preparación de las NPs dispersándolas en 15 mL de agua DI y sometiéndolas en baño ultrasónico durante 10 min. La concentración final de las NPs de Au y Ag en dispersión acuosa fue de 3 mg mL^{-1} .

La síntesis de los compósitos de las NPs de Au y de Ag soportadas en BC se realizó por el método de impregnación de la siguiente manera. Se mezclaron 20 mg de BC con 1 mL de la suspensión coloidal del Au. Esta mezcla se colocó en baño ultrasónico durante 2 horas en cuatro pasos de 30 min. Posteriormente, se colocó en un horno de secado a 80°C . Estas muestras se denominaron SAu 20 y SAu 1, que corresponden a las muestras de NPs de Au 20 y Au 1, respectivamente. En la Fig 2.3 se presenta el esquema de síntesis de los compósitos de Au@BC y Ag@BC. El mismo procedimiento fue repetido

para la síntesis de las NPs de Ag, obteniéndose las muestras SAg 10 y SAg 1 sintetizadas a partir de las muestras Ag 10 y Ag 1, respectivamente.

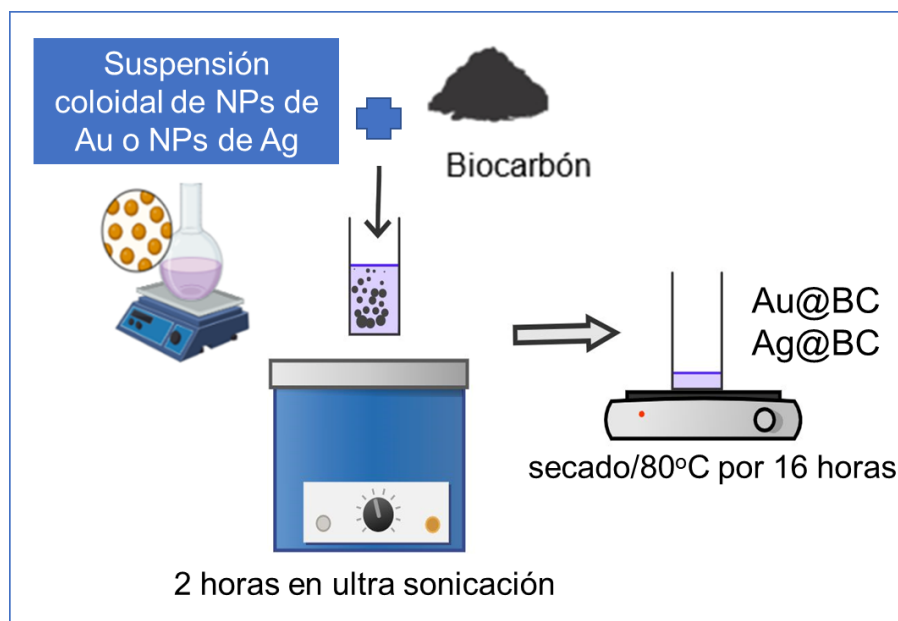


Fig 2.3 Esquema de síntesis de los compósitos de Au@BC y Ag@BC obtenidos a partir del *Sargassum spp.*

2.2 Pruebas de reacción catalítica de 4-NF

Los catalizadores sintetizados de NPs metálicas y compósitos de metal@BC fueron evaluados en la reacción de reducción del 4-NF a 4-aminofenol (4-AF) utilizando NaBH_4 como fuente de hidrógeno. Se llevó a cabo un estudio cualitativo por espectroscopía de absorción UV-vis. Cabe mencionar que las NPs metálicas fueron separadas del medio de reacción y dispersadas en agua DI. Por lo tanto, esa suspensión coloidal se encontró libre de la mayoría de los componentes del SE y SEL antes de su utilización.

La metodología experimental para el proceso de catálisis heterogénea se describe a continuación. Para evaluar la reacción catalítica de las NPs se preparó una solución de 4-NF (0.2 mM), disolviendo 27.8 mg de 4-NF en 1 L de agua DI, posteriormente se mezcló 8 mL de esta solución con 16 mL de agua DI para obtener una concentración final de 0.06 mM. Para evaluar la actividad catalítica de las NPs se preparó con agua fría (a 4 °C) una solución de NaBH_4 teniendo la misma concentración para todas las muestras. La solución de 4-NF presentó un color amarillo pálido y su espectro de absorción mostró una banda

intensa en 317 nm. La reacción de reducción catalítica se llevó a cabo mediante la mezcla de 2 mL de una solución de 4-NF con 1 mL a 0.06 mM de la solución de NaBH_4 en una celda de cuarzo, el espectro de absorción obtenido se utilizó posteriormente como referencia de la concentración inicial. Después de la adición de NaBH_4 , el 4-NF se convirtió en ion 4-nitrofenolato, con lo que mostro un cambio de color amarillo pálido a amarillo fuerte, la banda de absorción en 317 nm desapareció y una nueva banda apareció en 400 nm debido a la formación del ion 4-nitrofenolato [117]. La reducción catalítica inició inmediatamente después de agregar 50 μL de coloides de Au o Ag la cual fue monitoreada cada minuto por la disminución de la intensidad de la banda de absorción en 400 nm relacionada al ion nitrofenolato y aparición de una banda de absorción en 300 nm asociada al 4-AF. El color de la solución fue cambiado gradualmente de amarillo fuerte a un amarillo claro hasta que fue transparente. Con esto se compararon las velocidades de reacción y desempeño catalítico. Las muestras de Ag requirieron ser diluidas 5 veces debido a que contaron con una velocidad de reacción en las que los barridos en UV-Vis no permitieron seguir el comportamiento de la reacción.

La metodología experimental para el proceso de catálisis heterogénea utilizando los compósitos tuvo una variación descrita a continuación. En un vial de vidrio se colocaron 24 mL de una solución de 4-NF a 0.06 mM. Después se agregaron 15 mg de NaBH_4 con la intención de transformarlo en ion 4-nitrofenolato al producir hidrógeno naciente (H atómico) que es necesario para la reacción. Se agregaron 2 mg de las diferentes muestras de compósitos (SAu 20, SAu 1, SAg 10 y SAg 1) para iniciar el proceso de reducción catalítica. El progreso de la reacción se determinó cada 2 min extrayendo una alícuota de 2 mL y separando las partículas de catalizador mediante filtración utilizando una jeringa reutilizable (z268410) equipada con un filtro de membrana de nitrocelulosa de 0.22 μm de tamaño de poro.

Ambas metodologías contemplan la utilización de la misma concentración de NaBH_4 (17.62 mM), de esta manera es posible tener hidrógeno en exceso para estudiar la reacción y por otro lado es posible comparar con trabajos anteriores en el grupo de trabajo.

CAPÍTULO 3

Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados de las diferentes caracterizaciones realizadas a las NPs metálicas, BC y compósitos de Au@BC y Ag@BC. Así como la discusión e interpretación de los análisis correspondientes a cada una de las técnicas de caracterización descritas en el capítulo 1.

3.1 Caracterizaciones de las NPs de Au y Ag

Debido a la naturaleza de la síntesis verde de las NPs para algunas técnicas de caracterización se requirió de la separación de las NPs del medio de reacción, esto fue mediante centrifugación y dispersión en agua desionizada (DI) para su correcta medición. Esto se encuentra descrito en el apartado 2.1.4 previo a la síntesis de los compósitos. Es importante mencionar que en cada una de las siguientes técnicas se especificará en qué casos se realizó la separación. A continuación, se presentan las técnicas correspondientes a la identificación de fases, determinación de morfología, tamaño y estabilidad de las NPs de Au y Ag.

3.1.1 DRX de NPs de Au y Ag

Para esta medición las dispersiones coloidales de las NPs fueron depositadas por goteo sobre portamuestras de fondo cero (un cristal de silicio que no producen reflexiones) y secadas sobre una parrilla a 60 °C. La información obtenida en los difractogramas fue comparada con los estándares de las fichas (JCPDS) No. 04-0784, 05-0628, 04-0783, 31-1238, 29-0305 y 43-0697 de las estructuras de Au, NaCl, Ag, AgCl, CaCO₃ y (Ca, Mg) CO₃, respectivamente. En la Fig 3.1 se muestra el patrón de la muestra Au 20 y la muestra Au 1* obtenidas a partir del PS.

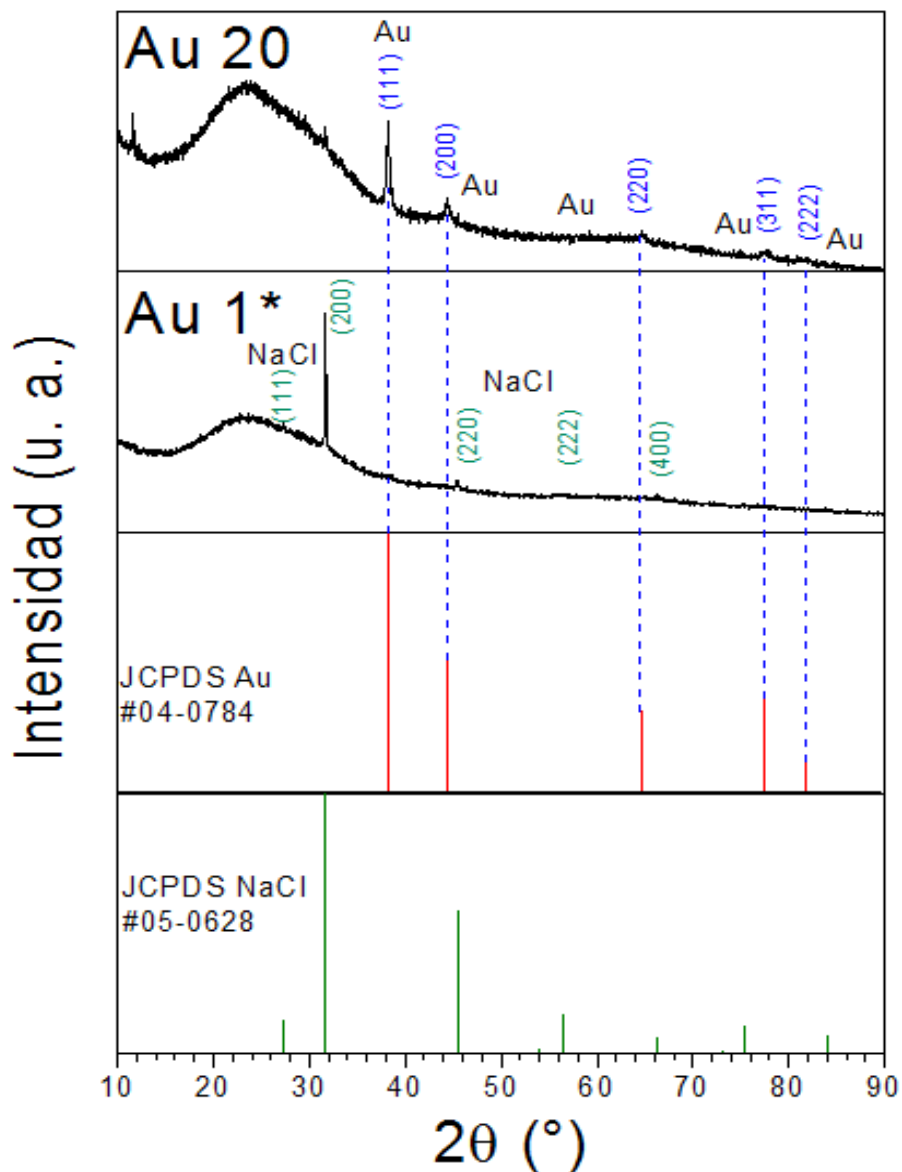


Fig 3.1 Difractograma de las NPs de Au 1* y Au 20. Las líneas corresponden a los archivos JCPDS del Au y del NaCl.

Al comparar el patrón de difracción de la muestra Au 20 con el patrón de difracción del Au, el cual posee una estructura tipo FCC con picos de difracción en los ángulos 2θ igual a 38° , 44° , 64.5° y 77° , se observó una coincidencia con los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311). Sin embargo, en el caso de la muestra de Au 1*, los planos principales ubicados en 31.7° y 45.5° corresponden a los planos (200) y (220) de NaCl según el documento JCPDS No. 05-0628. La presencia del NaCl, probablemente relacionada con la naturaleza del sargazo, limitó la observación de los planos cristalinos del Au [118]. Por otro lado, el pico ancho observado alrededor de los 2θ igual a 23° se encuentra

relacionado con el portamuestra de vidrio [119]. Para confirmar la presencia de NaCl se realizó un análisis DRX a la muestra SE (Fig 3.2) y se comparó con el archivo correspondiente a NaCl, de esta manera, se encontró al NaCl como principal residuo cristalino en SE.

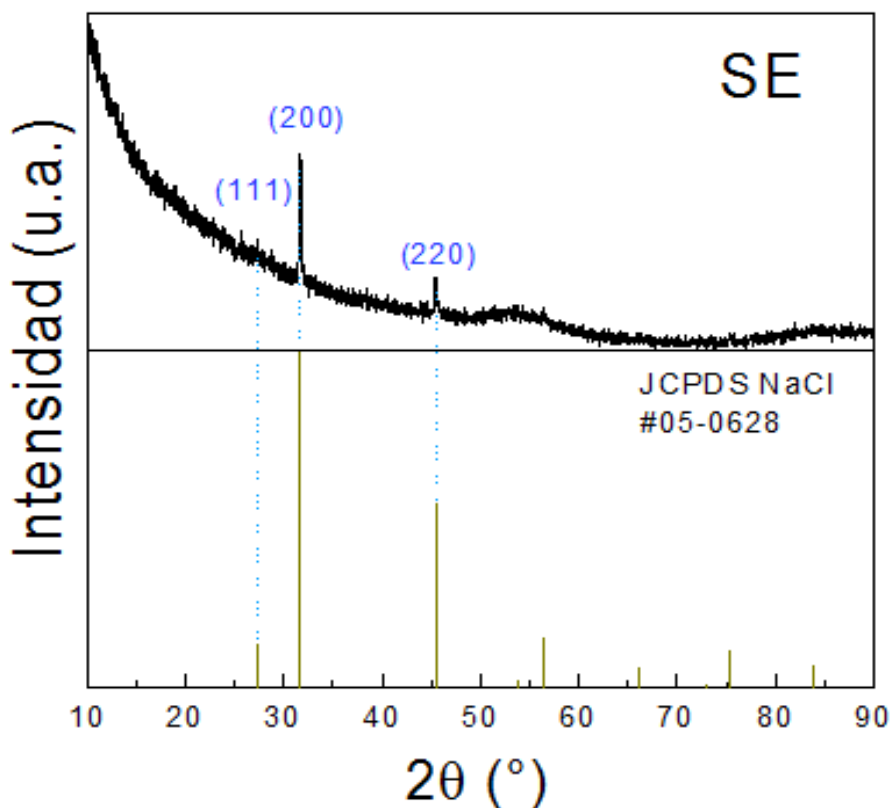


Fig 3.2 Difractograma de SE comparado con los datos estándar del NaCl en la ficha JCPDS #05-0628.

En la Fig 3.3 se observa como al realizar el lavado al PS (en otras palabras, realizando la síntesis de Au 1 con SEL) es posible obtener una fase pura de Au con estructura FCC con la presencia de los planos (111), (200) y (220) correspondiente al archivo JCPDS No. 04-0784.

Es importante mencionar que se planteó sintetizar la muestra Au 20 utilizando el PSL con el objetivo de mejorar su pureza, sin embargo, no fue posible reducir los iones del oro y obtener por ende las NPs. Probablemente, debido al bajo volumen del extracto utilizado en la síntesis (5 mL del extracto contra 95 mL de la solución acuosa del HAuCl_4).

Además, una cantidad importante de los componentes activos del extracto que son responsables de la reducción de los iones, se eliminaron durante el lavado de PS y la cantidad de los agentes reductores presente en el extracto (SEL) no fue suficiente para reducir los iones de Au^{3+} . De esta manera se determinó continuar con la metodología descrita previamente.

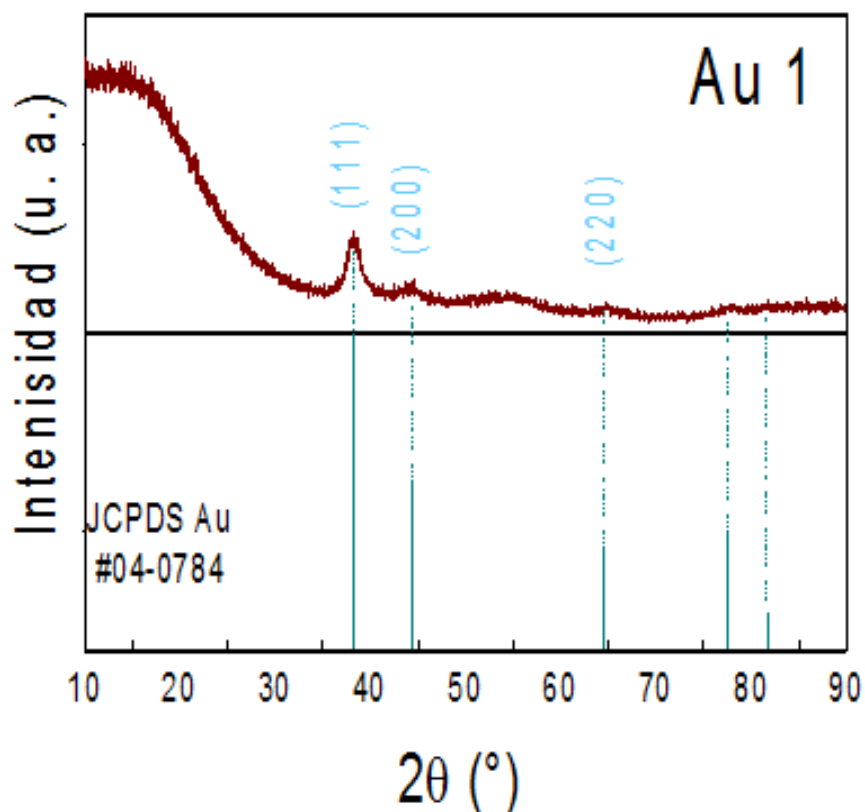


Fig 3.3 Difractogramas para la muestra Au 1 obtenido con SEL y comparado con el archivo JCPDS No. 04-0784.

En la Fig 3.4 se muestran los patrones de DRX de las NPs de Ag por síntesis verde. Es importante mencionar, que las muestras Ag 1* y Ag 10* se obtuvieron con el extracto SE. En estas muestras los planos cristalinos se localizan en 2θ igual a 38° , 44° , 64° y 77° que corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura FCC de la Ag de acuerdo con el archivo JCPDS No. 04-0783.

Además, se observan picos adicionales en 2θ igual a 27.8° , 32° , 46° , 54.8° , 57.5° , 67° , 74.5° , 76.8° y 85.7° que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) y (422) de AgCl de acuerdo con el archivo JCPDS No. 31-1238. Debido a

que el único agente reductor utilizado en la síntesis verde de las NPs es el SE, es a este compuesto al que se le atribuye la presencia del AgCl.

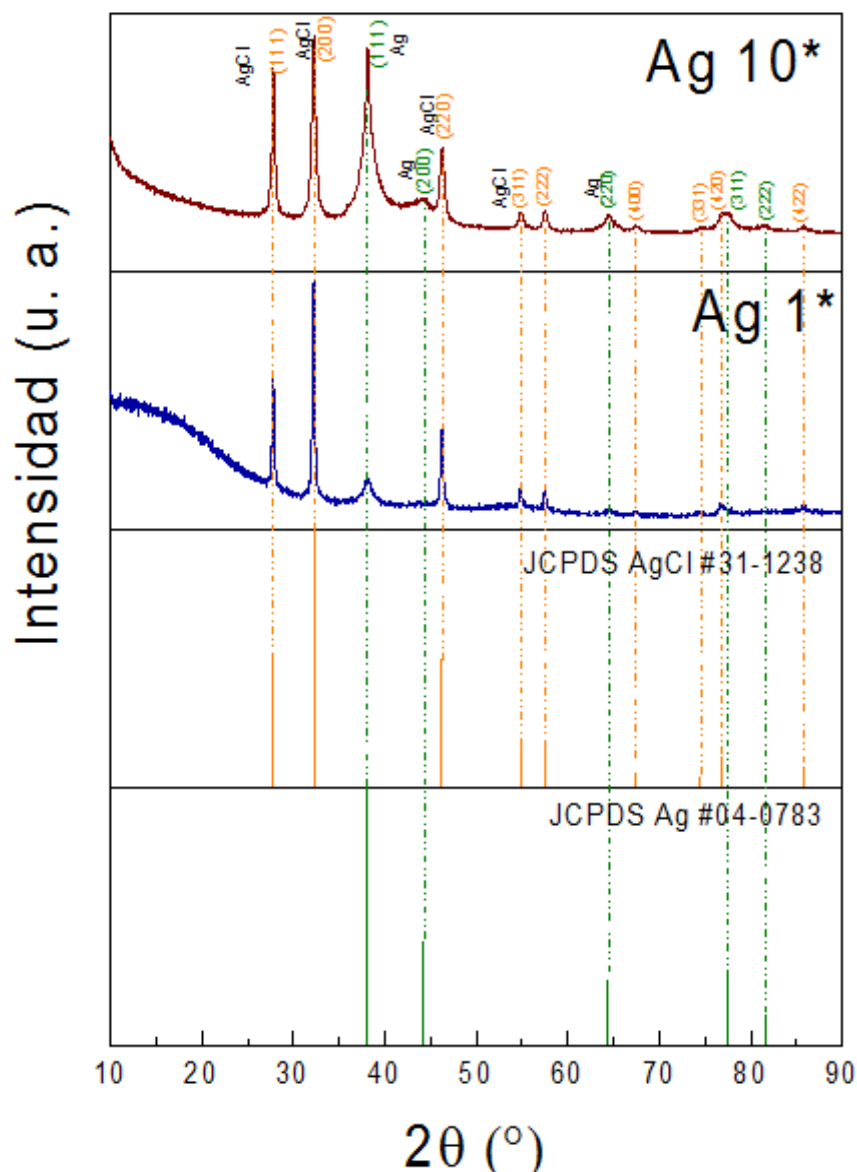


Fig 3.4 Comparación de difractogramas para Ag 1*, Ag 10* con el archivo JCPDS No. 04-0783 y 31-1238 de Ag y AgCl.

También se nota una mayor intensidad en la señal de Ag para la muestra Ag 10*. Esto puede atribuirse a un mayor tamaño y número de NPs de Ag formadas, ya que la concentración del precursor, AgNO_3 , fue diez veces mayor que en la muestra Ag 1*. Tomando en cuenta la presencia de la fase secundaria del AgCl en estas muestra se decidió cambiar la síntesis de las NPs utilizando el extracto SEL con lo que se obtuvieron

las NPs de Ag 10 y Ag 1. Los picos correspondientes a la presencia de Ag muestran una anchura mayor en ambas muestras, esto podría asociarse a un grado de desorden de la estructura cristalina probablemente por interferencia de alguna otra molécula, ya sea de AgCl o alguna proveniente del SE.

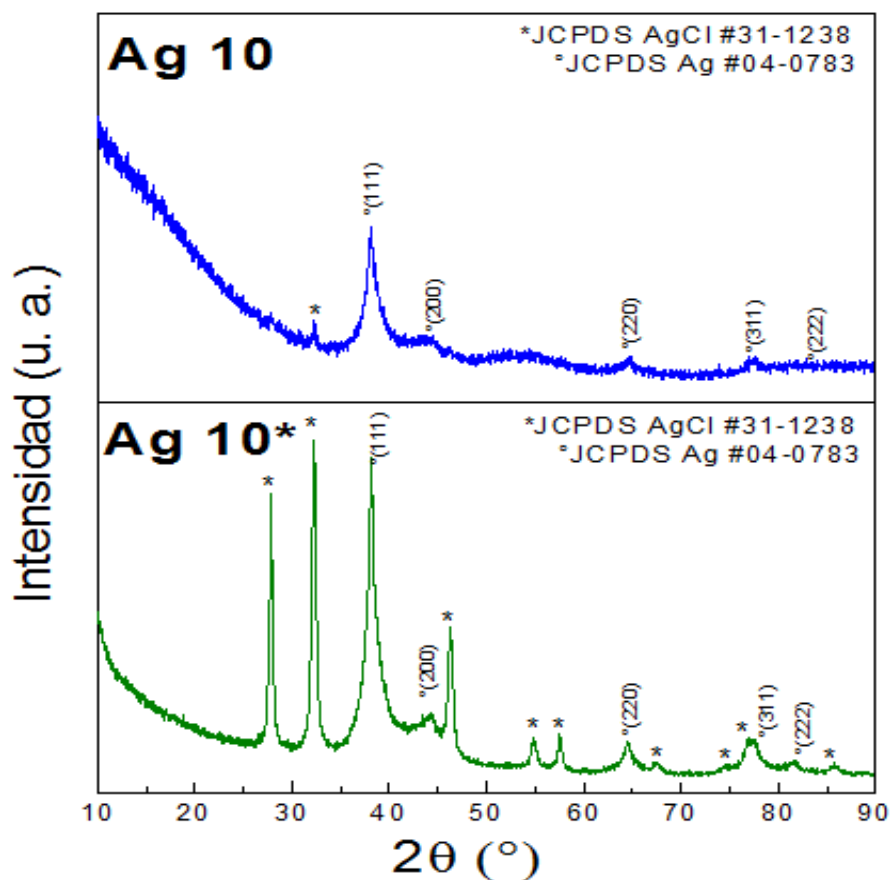


Fig 3.5 Comparación de difractogramas entre Ag 10* y Ag 10 sintetizados con SEL y SE, respectivamente.

En la Fig 3.5 se presentan los resultados de DRX de las NPs de Ag 10. Se observan los picos de difracción definidos en 2θ igual a 38° , 44° , 64.4° y 77.4° que corresponden a los planos cristalinos de Ag (111), (200), (220) y (311) respectivamente. Únicamente se aprecia un pico débil localizado en 2θ igual a 32° perteneciente al AgCl de acuerdo con la ficha JCPDS No. 31-1238. De esta manera al comparar los difractogramas de Ag 10 y Ag 10* (Fig 3.5) obtenidos por síntesis verde utilizando SEL y SE, respectivamente, se puede concluir que un lavado adecuado del sargazo es necesario para la síntesis de las NPs metálicas en fase cristalina pura.

En la Fig 3.6 se observa el difractograma de la muestra Ag 1. Es visible que, a pesar del cambio del extracto (SEL en lugar de SE), para esta concentración molar de la sal precursora no fue posible conseguir muestras con fase pura de Ag. Sin embargo, la intensidad de algunos picos provenientes de AgCl disminuyó considerablemente en comparación con la muestra Ag 1*.

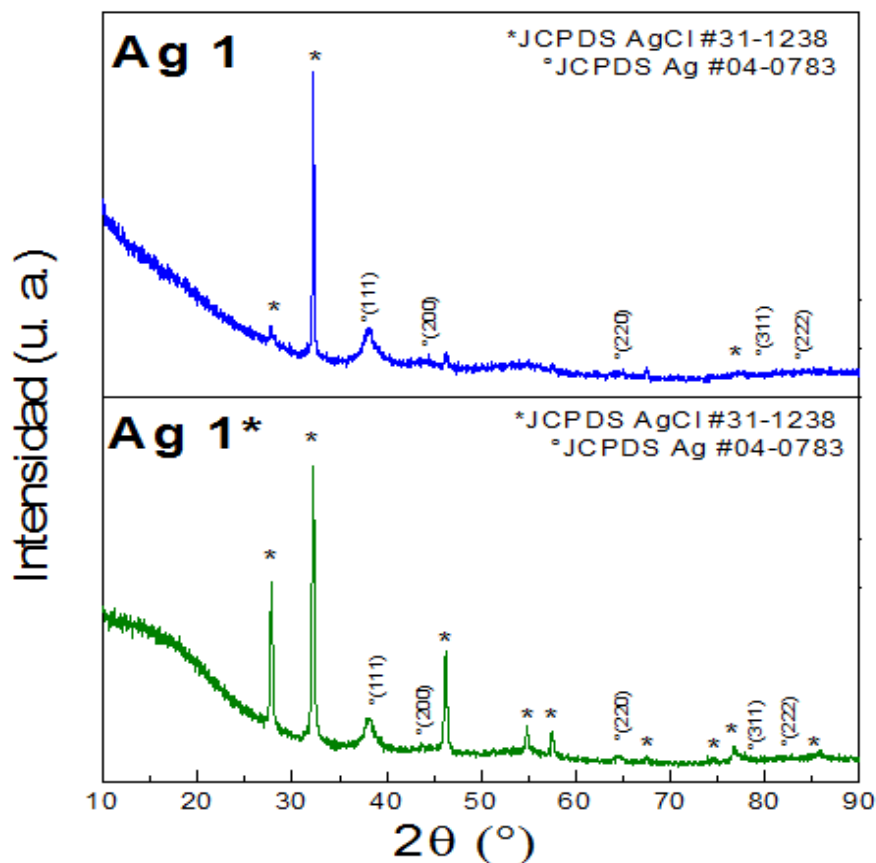


Fig 3.6 Comparación de difractogramas entre Ag 1* y Ag 1.

Estos resultados demuestran la presencia de NPs metálicas de plata y oro de naturaleza cristalina y concuerdan con informes anteriores sobre NPs biosintetizadas utilizando un extracto acuoso de *Sargassum spp.* [50], [120].

Posteriormente, se realizó DRX a las muestras PS y PSL para evaluar el cambio en la presencia de NaCl. En la Fig 3.7 se muestran los resultados comparados con los archivos JCPDS No. 43-0697, 29-0305 y 05-0628 correspondientes a (Ca, Mg) CO₃, CaCO₃ y NaCl, los cuales son encontrados en *Sargassum spp.* comúnmente [116], [121], [122].

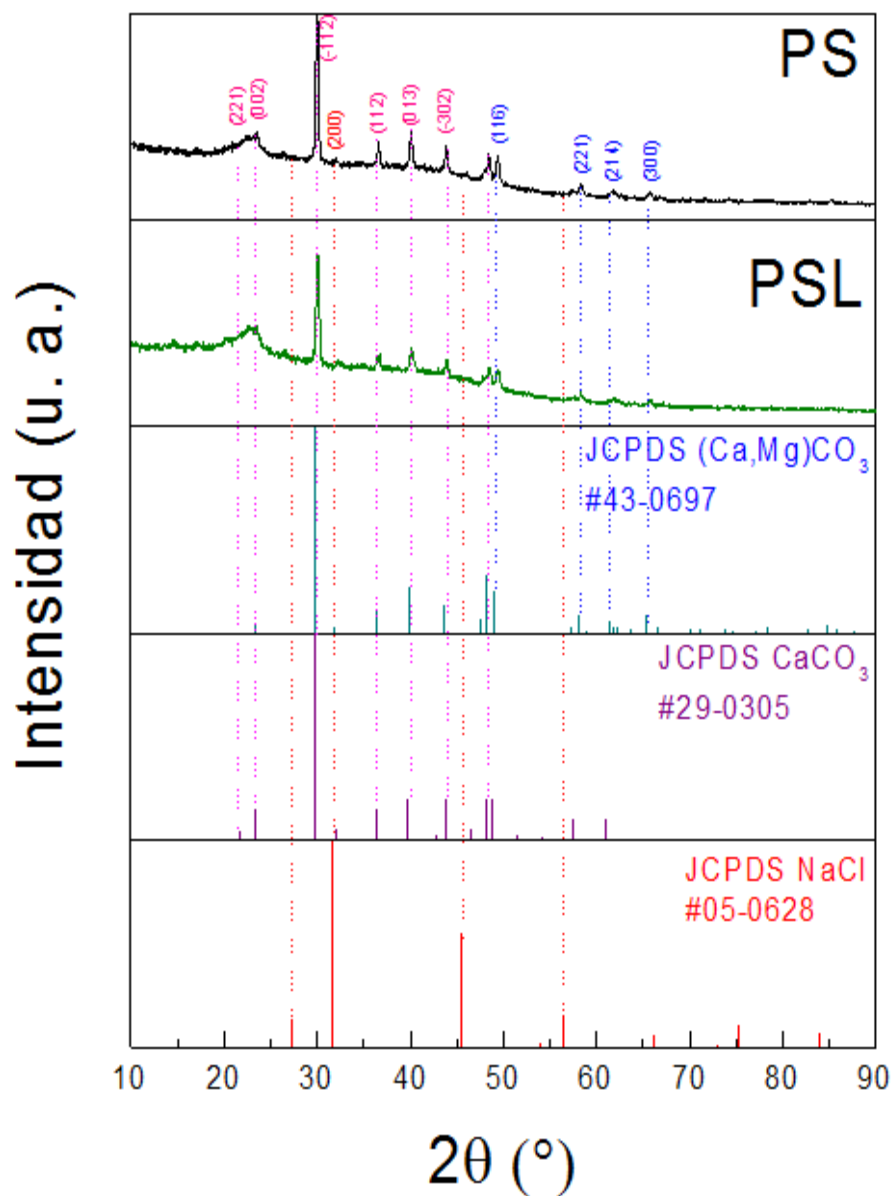


Fig 3.7 Comparación de los picos de DRX de PS y PSL con los archivos JCPDS de (Ca, Mg) CO₃, CaCO₃ y NaCl.

La presencia de NaCl se observa principalmente en 2θ igual con 31° correspondiente al plano (200). En 2θ igual a 21.6°, 23°, 29°, 36°, 39° y 43.8° se encuentran picos que podrían corresponder con los planos (011), (002), (-112), (112), (013) y (-302) de la fase monoclinica del CaCO₃. Los picos en 2θ igual a 49°, 57°, 61° y 65° tienen mayor concordancia con los planos (116), (211), (214) y (300) de la estructura hexagonal de (Ca, Mg) CO₃. Debido a la mayor intensidad de carbonatos, estos enmascaran la señal de NaCl, sin embargo, de lo que se mostró en la Fig 3.2 implica que los carbonatos

permanecen en el desecho después de la centrifugación, dejando solamente NaCl en el SE.

3.1.2 Espectroscopía de UV-Vis de NPs de Au y Ag

La espectroscopía UV-Vis es una herramienta útil para obtener información sobre la formación de NPs metálicas mediante la aparición de la RPS, ya que con la posición del pico máximo es posible relacionar el tamaño promedio de las partículas tomando como línea base al agua DI. Se monitoreó la posición de la RPS varios días para evaluar su estabilidad con el tiempo. Dichas muestras fueron medidas sin separar las NPs de su medio de reacción. La Fig 3.8a presenta los espectros de absorción UV-Vis de las NPs de Au 1 medidos durante dos semanas. Para comparar, se incluyeron los espectros UV-Vis del SEL y de la solución acuosa del HAuCl_4 . Los espectros de Au 1 mostraron la banda de RPS alrededor de 524 nm correspondiente a la formación de NPs. Al comparar el espectro del HAuCl_4 con los de las NPs de Au, es evidente que hubo una reducción química de los iones de Au^{3+} por los fitoquímicos presentes en el SEL a través del paso de los días. El espectro de solución acuosa del HAuCl_4 presenta dos picos, uno de mayor intensidad alrededor de los 220 nm y otra banda débil en 295 nm que corresponde a los iones de Au^{3+} , lo que coincide con otros estudios previos [28]. El SEL muestra un aumento en la intensidad por debajo de los 450 nm, este comportamiento concuerda con lo observado en algunos otros estudios que trabajan con extracto de sargazo base acuosa [50]. También se observa, que en diluciones mayores del extracto es posible encontrar un pico alrededor de los 265 nm, mostrado en la Fig 3.8a, el cual probablemente esté relacionado con una mayor proporción de SEL [120]. Estudios previos señalan que este comportamiento en el espectro UV-Vis se debe a la presencia de los diferentes fitoquímicos presentes en los extractos [47].

Por otro lado, la muestra Au 20 (Fig 3.8b) presentó una RPS en 535 nm correspondiente a la formación de las NPs. Al comparar la posición de RPS entre Au 1 y Au 20 se observa un corrimiento hacia una mayor longitud de onda en Au 20 en comparación con Au 1, sugiriendo que el tamaño promedio de partículas de Au 20 es mayor que el de la muestra Au 1. Este comportamiento puede atribuirse a la relación de volumen de SE/ HAuCl_4 utilizado en cada caso. Como se mencionó en el capítulo 2, la muestra Au 1 fue obtenida con una mayor cantidad de SEL comparado con la muestra Au 20. La menor cantidad de

agentes bioreductores en la muestra Au 20 proporcionó un menor número de núcleos durante la etapa de síntesis, pero el volumen de solución de HAuCl_4 aumentó y eso posiblemente conduce a un mayor tamaño de partículas.

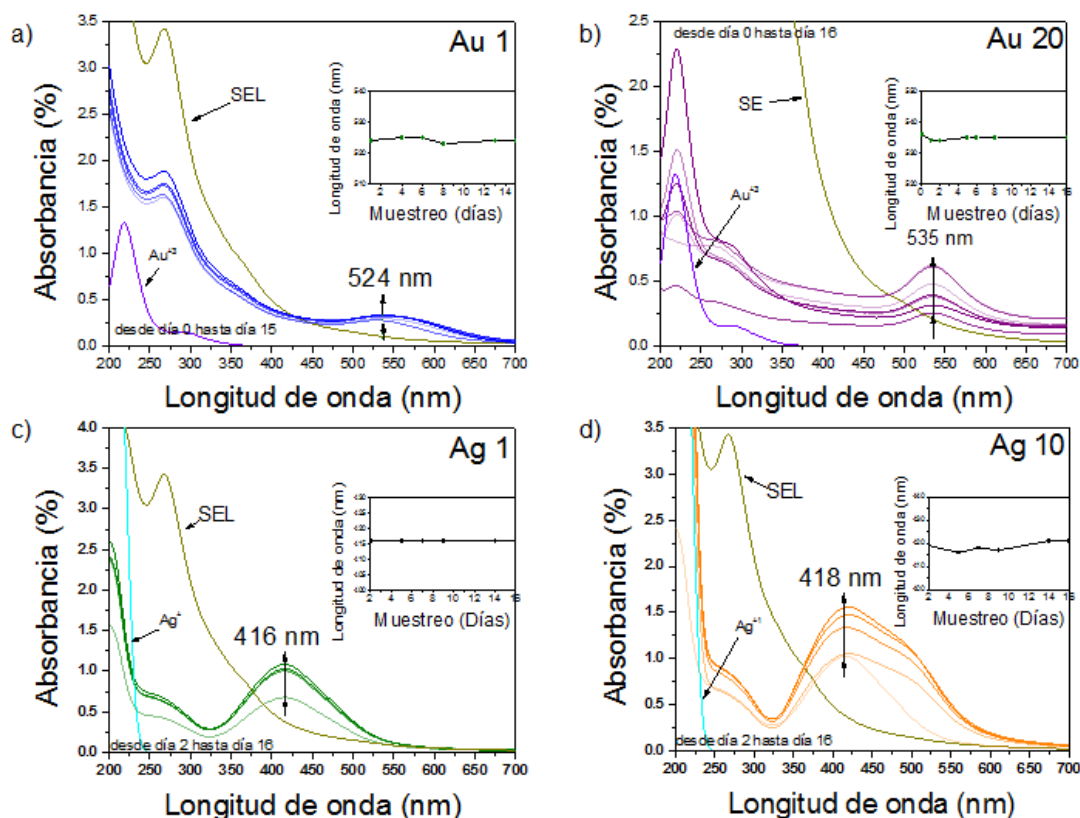


Fig 3.8 Espectro de absorbancia para las muestras Au 1 (a), Au 20 (b), Ag 1 (c) y Ag 10 (d) mostrando su estabilidad del plasmón durante 15 días posteriores a la síntesis.

En el espectro UV-Vis de la muestra Ag 1 (Fig 3.8c) se observa un pico bien definido en 416 nm confirmando la formación de NPs de Ag [123] y conforme transcurre los días, este pico se vuelve más intenso y angosto. La señal proveniente del AgNO_3 que corresponde a iones de Ag^+ se puede encontrar en las muestras de Ag con un pico intenso en 216 nm [124]. Las NPs de Ag 10 (Fig 3.8d) muestran la posición de la RPS alrededor de 418 nm, con un hombro en 500 nm en el espectro, posiblemente relacionado con una mayor dispersión en el tamaño de las NPs. Estas estimaciones sobre el tamaño requirieron ser confirmadas por caracterización de TEM o SEM de alta resolución.

Estas muestras fueron monitoreadas durante dos semanas revelando una consistencia en la posición de la RPS, lo cual indica una buena estabilidad de las NPs. Este resultado

se presenta en las gráficas insertadas de la Fig 3.8 (c y d) donde se observa la longitud de onda del pico con respecto al día de monitoreo. Estos comportamientos pueden tener cambios en la intensidad de los picos, ya que, al pasar los días la intensidad del pico relacionado con las NPs metálicas va aumentando mientras que el pico relacionado con las sales precursoras va disminuyendo alrededor de los 220 nm. Las muestras Au 1 y la muestra Ag 10 presentan un ligero cambio en la posición de la RPS. En la muestra de Au 1 (Fig 3.8a) podría estar relacionado a la formación de nuevos núcleos que desplazan ligeramente la posición de la RPS, pero al paso de unos días estos alcanzan los tamaños de las otras NPs formadas previamente; se debe considerar que el tamaño de la NP es debido a la estabilización de las cadenas largas de carbonos provenientes del SEL. En la muestra Ag 10 los cambios en la posición de la RPS podrían atribuirse a que la reducción de los iones de Ag^{+1} continúan por varios días a partir de la síntesis, y esto es congruente con la alta concentración de la sal precursora del AgNO_3 agregada para esta síntesis (10mM en Ag 10 contra 1 mM en Ag 1). Es importante considerar, que la capacidad reductora de los fitoquímicos es relativamente lenta comparada con los reductores inorgánicos sintéticos como NaBH_4 . También se observa en las gráficas insertadas que las muestras Au 20 y Ag 1 son más estables al paso de los días en comparación con las otras dos muestras.

3.1.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de extractos

Se realizó un análisis con la técnica de Espectroscopía FTIR. En la Fig 3.9 se presentan los espectros de las muestras de SE y SEL. Se observa la presencia de diferentes grupos funcionales tales como la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) aproximadamente en los 3400 cm^{-1} , la banda correspondiente a las vibraciones de estiramiento de amina primaria ($\text{C}=\text{N}$) alrededor de los 2100 cm^{-1} , lo que indica la presencia de N en el sargazo, y una banda intensa en 1630 cm^{-1} que corresponde al estiramiento simétrico (o asimétrico) del enlace C-C de los alquenos. La alta intensidad del grupo O-H se relaciona con la abundancia de los fotoquímicos que contienen los grupos hidroxilos en los extractos de sargazo. La intensidad del grupo $\text{C}=\text{C}$ sugiere la presencia de lignina y compuestos aromáticos provenientes del extracto [73], [121], [125].

Algunos autores asocian la reducción de las NPs metálicas principalmente al grupo O-H, mientras que las otras dos vibraciones se relacionan con moléculas largas, estas moléculas son asociadas con a la estabilización del tamaño de partículas en las síntesis verdes [126].

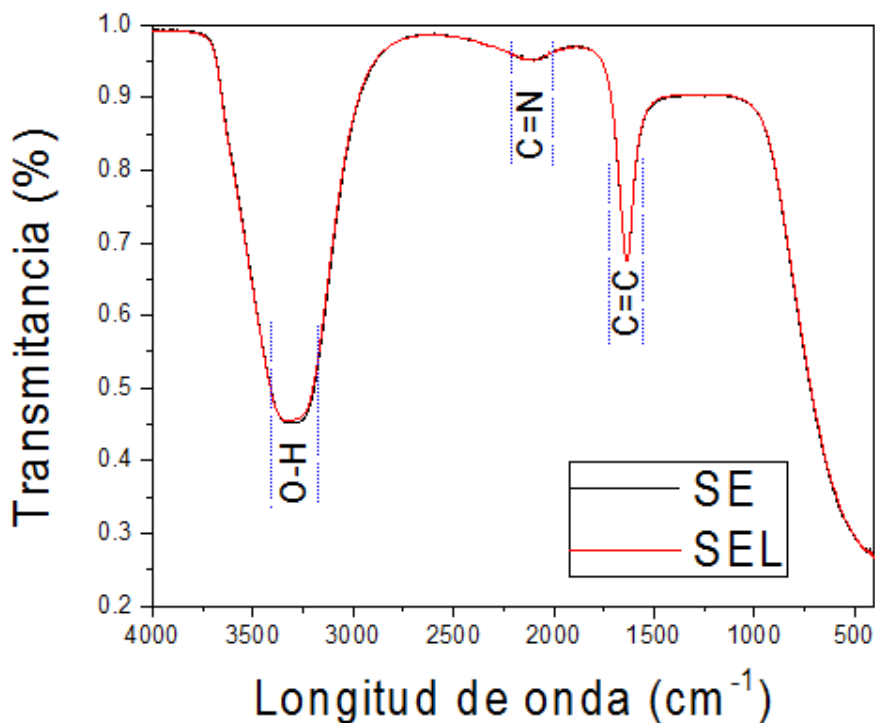


Fig 3.9 Espectro FTIR de extractos obtenido a partir del *Sargassum spp.* en un espectro de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.1.4 SEM y EDS de las NPs de Au y Ag

Para la medición por la técnica del SEM, la dispersión coloidal de Au y Ag fueron depositadas sobre obleas de silicio y secadas a 60 °C. En la Fig 3.10 se presentan las micrografías SEM de las NPs de Au y Ag. En todos los casos, se observa la formación de NPs casi esféricas. Para la muestra Ag 10* (Fig. 3.10 a) se aprecia una superficie saturada de NPs, una posible explicación es que en esta muestra la concentración de AgNO_3 inicial es 10 veces mayor que las soluciones utilizadas en otras muestras. En el anexo 2 (Fig A.1) se muestra una imagen de SEM tomada para la misma muestra, pero 9 meses después de su síntesis, en la que se observa cómo después de ser depositadas las NPs tendieron a fusionarse para obtener un mayor diámetro de partícula. Esta imagen fue tomada con la finalidad de mejorar la calidad de la obtenida previamente, pero al

presentar este efecto no podría ser comparado con los tamaños obtenidos por TEM una técnica con mayor resolución. Para el caso de la muestra Ag 1* (Fig 3.10 b) también fue repetida, sin embargo, conservó sus tamaños con respecto a imágenes obtenidas anteriormente, esto podría deberse a la baja concentración de partículas presentes en la solución, que permitió suficiente distancia entre partículas para impedir que estas presentaran el mismo fenómeno. Para las muestras de Au, la forma de las NPs está muy bien definidas; se observan esféricas y bastantes uniformes en cuanto al tamaño. Es también posible observar en las Fig 3.10 (a-d) que las NPs se encuentran aglomeradas con tamaños promedio menores a 50 nm. La formación de cúmulos y aglomerados se debe a la alta energía superficial y la alta área superficial por unidad de volumen [127].

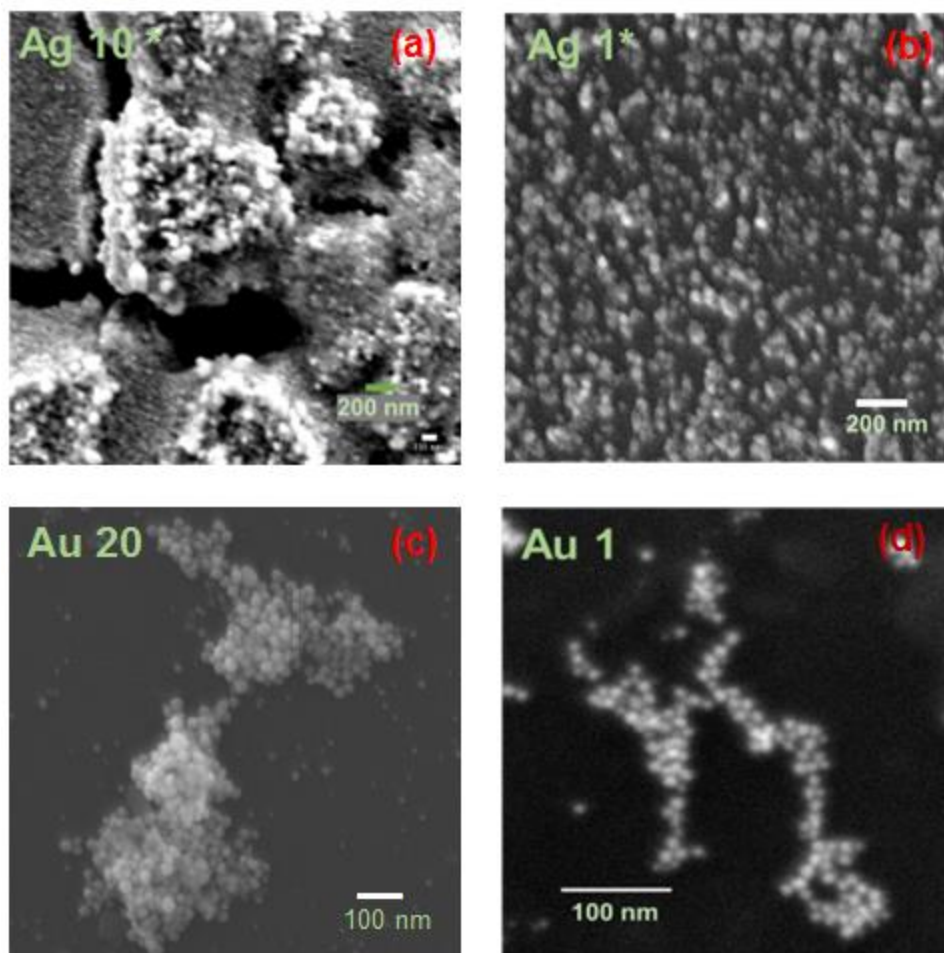


Fig 3.10 Imágenes SEM de las NPs de Ag 10* (a), Ag 1* (b), Au 20(c) y Au 1 (d).

Con respecto a los resultados del análisis elemental mediante EDS mostrados en la Fig 3.11, se observa que las NPs de Ag son ricas principalmente en C, O, Cl y Ag. La muestra

Ag 1* tiene un porcentaje en peso del 66.68% de Ag mientras que la muestra Ag 10* reporta un 81.46%. Ambas muestras confirman la presencia de Cl con un porcentaje en peso del 12.66% y 7.77%, respectivamente. Este resultado es congruente con los análisis DRX realizados, los cuales mostraron la presencia del AgCl junto a la fase pura de Ag. En las muestras de Au (Fig 3.11c y Fig 3.11d) se encuentra la presencia de Au en 69.27% para Au 1 y 82.32% para Au 20, manifestando la pureza de fase en concordancia con los resultados de DRX. Todas las muestras tienen trazas de O y C, esto se atribuye a la utilización de los extractos.

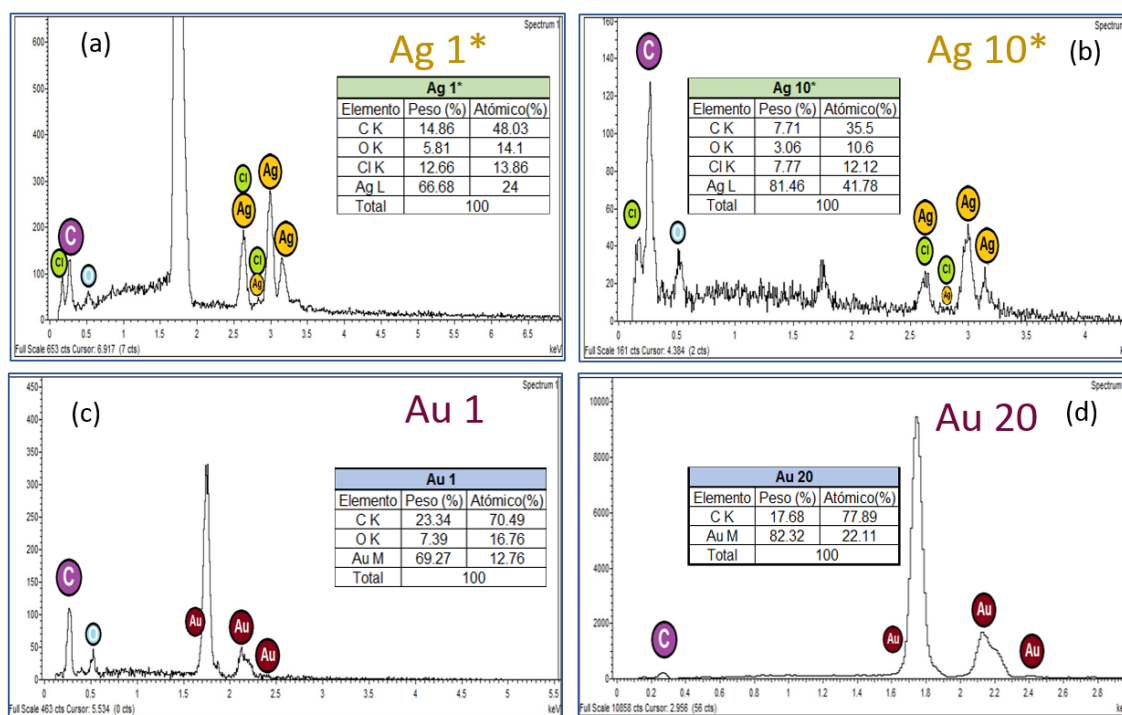


Fig 3.11 EDS de las muestras (a) Ag 1*, (b) Ag 10*, (c) Au 1 y (d) Au 20 obtenidos a partir del *Sargassum* spp.

3.1.5 TEM de NPs de Au y Ag

El estudio de la morfología de las NPS metálicas se realizó por microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes se analizaron utilizando el software ImageJ para medir la distribución de tamaño de las NPs. En las micrografías de la Fig 3.12 (a y b) se observa que las NPs de Ag tienen una morfología cuasi esférica con un rango estrecho de tamaño. El diámetro promedio de las NPs de Ag fue determinado a partir de los histogramas de la Fig 3.13 (a y b), obteniéndose para Ag 1* un tamaño promedio de 11.42 ± 4.1 nm y para

Ag 10* un tamaño promedio de 11.2 ± 4.86 nm, siendo, el tamaño de Ag 10* ligeramente menor posiblemente por la diferencia en concentración del precursor. En la Fig 3.12 (c y d) se observa una población con poca dispersión en el tamaño de las NPs de Au que tienen una morfología cuasi esférica. Es evidente que la distribución de tamaño es más estrecha en el caso de NPs de Au comparando con las NPs de Ag. El diámetro de partícula fue analizado con el histograma de la Fig 3.13 (c y d), se calculó para la muestra Au 1 un tamaño promedio de 8.96 ± 2.14 nm y para Au 20 un tamaño promedio de 24 ± 8.76 nm. Además de estar presentes partículas redondas, existen partículas alargadas y algunas de forma irregulares (Fig 3.14).

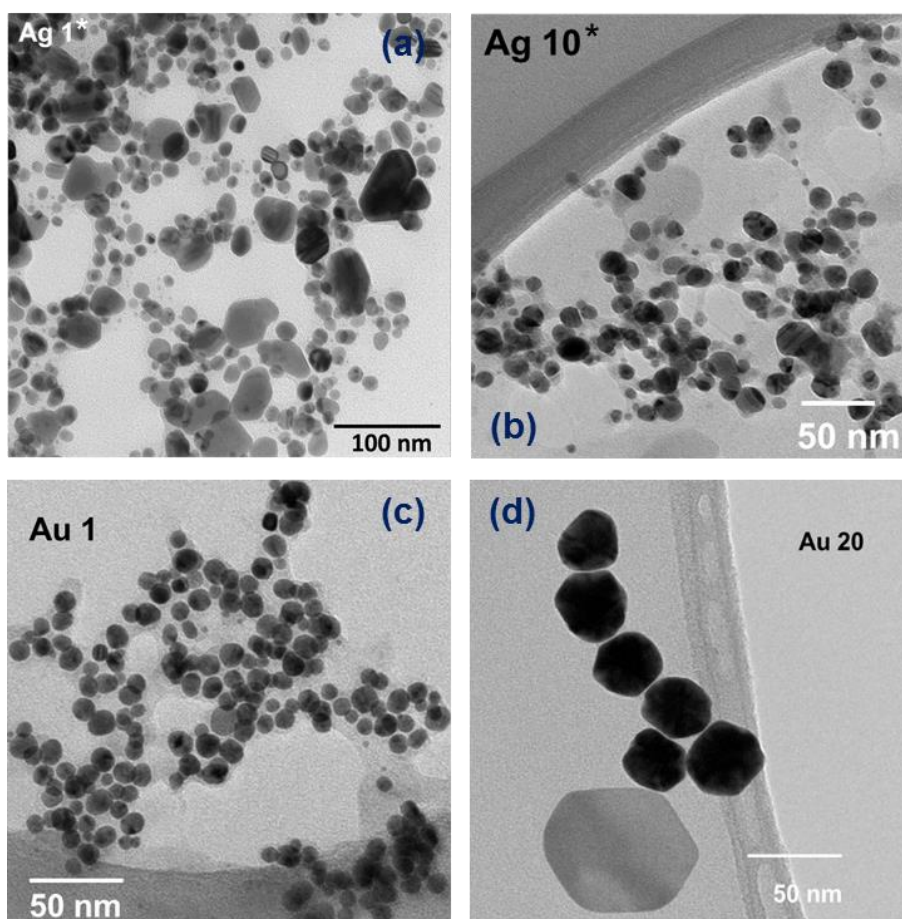


Fig 3.12 Imágenes TEM de muestras (a) Ag 1*, (b) Ag 10*, (c) Au 1 y (d) Au 20.

Con base en resultados anteriores, es evidente que no existen cambios significativos en el tamaño de las NPs de Ag al incrementar la concentración de la sal precursora, AgNO_3 . En cambio, si se observa una diferencia notable en el tamaño de las NPs de Au al variar la relación de volumen entre el extracto y la sal de oro del 1:1 a 1:20. Como se mencionó

anteriormente, en el caso particular de la muestra Au 20 (Fig 3.14), debido a la pequeña cantidad de SE disponible, el medio de síntesis contiene una menor cantidad de bioreductores lo que conduce a pocos núcleos de Au (clústeres de Au^0). Además, como el volumen de la solución precursora de HAuCl_4 es mucho mayor que el de SE, una mayor cantidad de Au^{3+} contribuye al crecimiento de núcleos, dando como resultado NPs más grandes. Esta respuesta también está relacionada con la menor estabilidad de las NPs (en comparación con la desviación en el tamaño de la muestra Au 1), obteniéndose una mayor dispersión de las NPs de Au 20 que las de Au 1. Por tanto, cuanto mayor sea la cantidad de extracto, más pequeñas y menos dispersas serán las NPs.

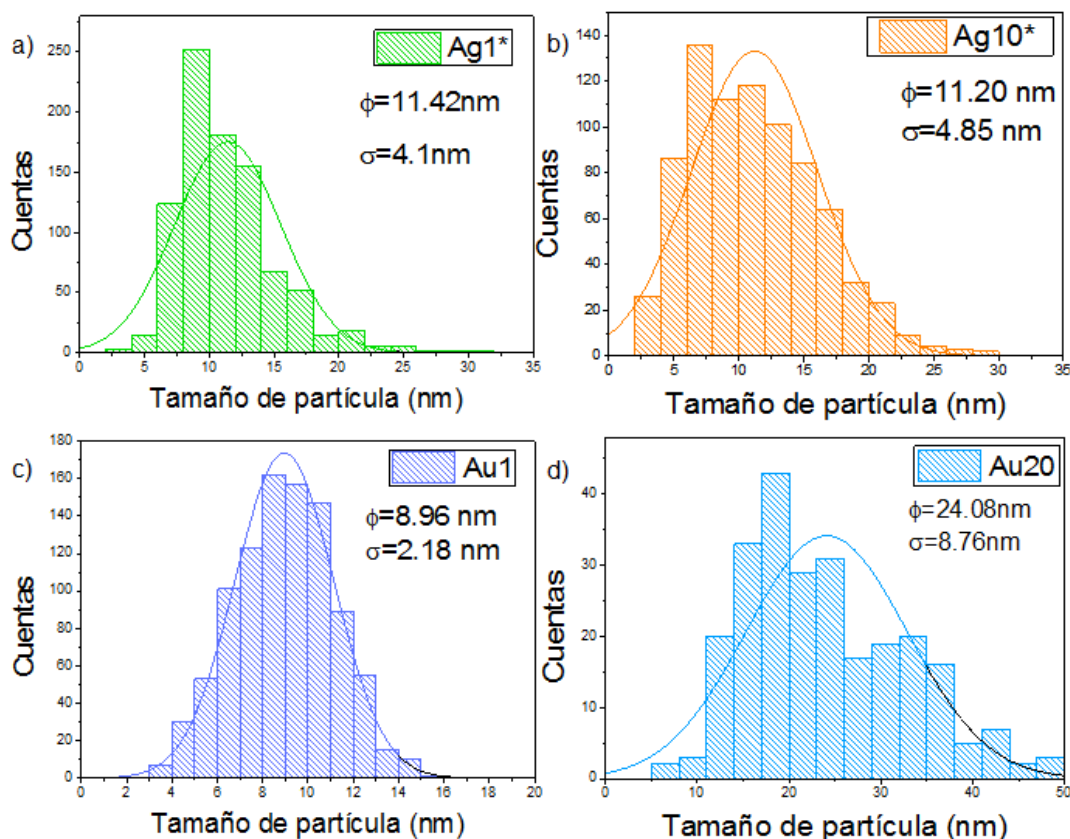


Fig 3.13 Histogramas de distribución de tamaño de las NPs de (a) Ag 1*, (b) Ag 10*, (c) Au 1 y (d) Au 20.

Otros datos estadísticos se agregaron al apéndice 2 (Tabla A.1), se puede destacar que todas las NPs tuvieron una mediana menor a la media, teniendo curtosis negativas, lo que representa que hay una gran proporción de partículas con tamaños menores a la

media. Se puede observar en las modas obtenidas para las NPs que todas están por debajo de los valores de mediana y media.

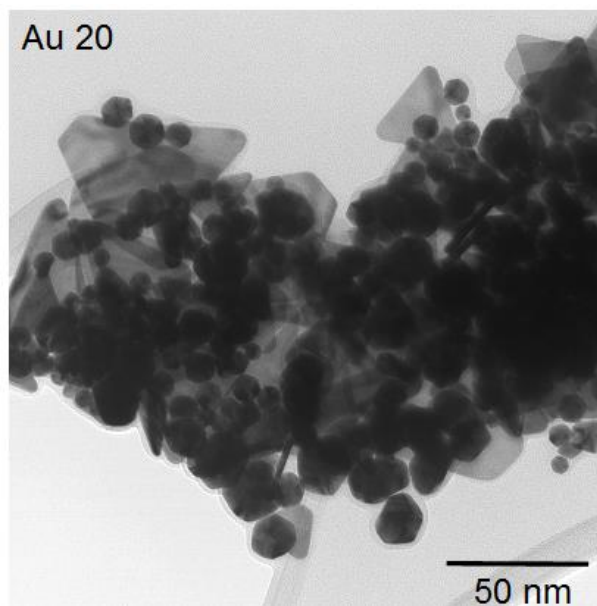


Fig 3.14 Imagen TEM de la muestra Au 20.

3.1.6 Medición de Potencial Zeta de las NPs de Au y Ag

Durante la síntesis de NPs, los grupos funcionales del extracto proveniente del *Sargassum* spp. juegan un papel fundamental como agente reductor y agente estabilizante en la formación de las NPs. Estos grupos dependiendo del punto isoeléctrico y del pH del medio, se convierten en cationes o aniones. Por lo tanto, a iones adsorbidos en la superficie de las NPs se confiere una carga superficial positiva o negativa, impidiendo su aglomeración mediante repulsiones electrostáticas en la dispersión coloidal. El análisis de potencial Zeta (Tabla 3.1) reveló una fuerte carga negativa, la cual se incrementó aún más para la suspensión coloidal de Ag, mientras que para la suspensión coloidal del Au ese valor se volvió menos negativo con respecto al extracto SEL. La presencia de un potencial entre -10 mV y 10 mV está relacionada con partículas neutras, mientras que valores mayores a 30 mV y menores a -30 mV está relacionada con la estabilidad que presentan las NPs [128]. De esta manera, todas las muestras son estables debido a su repulsión electrostática. Las muestras de Ag presentan valores parecidos de potencial Z, lo que explica la similar dispersión de tamaños en ambas muestras a pesar de las distintas concentraciones del precursor.

Tabla 3.1. Carga superficial del SEL y de las NPs de Au y Ag.

Muestra	Potencial Zeta (mV)
SEL	-24.02
Ag 1	-35.57
Ag 10	-35.13
Au 1	-24.83
Au 20	-20.62

Esto indica que la proporción entre SE y sal precursora pudo permitir el recubrimiento de la superficie de las NPs de Ag incluso en una concentración 10 veces mayor. Para el caso de las NPs de Au se observa que la muestra Au 20 tiene menor carga superficial probablemente debido a la baja presencia de grupos estabilizantes, provenientes de SE, contra la cantidad de núcleos de Au en formación. Sin embargo, ambas muestras se encuentran en valores que indican la estabilidad de las NPs.

3.2 Caracterizaciones del BC

A continuación, se presentan las caracterizaciones para determinar la estructura, composición, grado de grafitización y área superficial efectiva del BC. Todas las muestras se midieron en estado sólido, en polvo sin molido adicional.

3.2.1 DRX del BC

En la Fig 3.15 se presenta el patrón de difracción del BC. No se observó ningún pico de difracción en el difractograma, lo que indica que es un sólido amorfo, el cual tiene una pendiente pronunciada por debajo de los 30°, adicionalmente no se encontraron residuos de ningún otro compuesto cristalino.

Este resultado es similar a lo obtenido por otros estudios de BCs procedentes de diferentes fuentes de biomasa donde se observa la fase amorfa para carbones con bajos grados de grafitización, de lo contrario podría haber aparecido la señal del carbón con hibridación sp^2 [116], [129].

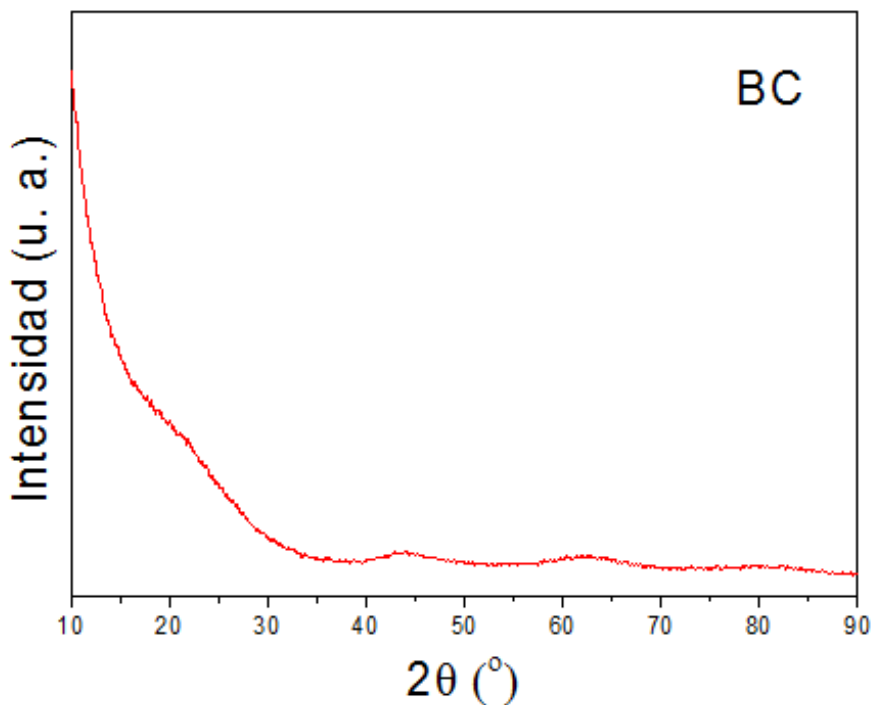


Fig 3.15 Diffractograma de la muestra BC.

3.2.2 Espectroscopía Raman del BC

La Fig 3.16 muestra los espectros Raman del BC medidos en tres zonas diferentes para comprobar la uniformidad del grado de grafitización, los cuales tienen las bandas características de estructuras carbonosas. La banda D en los 1325 cm^{-1} , la banda G en 1584 cm^{-1} , la banda 2D en 2657 cm^{-1} y la banda D+G en los 2902 cm^{-1} , todas ellas relacionadas con la cantidad de enlaces con hibridación sp^2 y sp^3 . Se puede observar la banda G atribuida a nanodominios de los enlaces C-C con hibridación sp^3 en 1595 cm^{-1} , debida a la presencia de defectos y al desorden estructural en sistemas grafiticos, causados por la ruptura de la simetría de los enlaces de los anillos aromáticos [130].

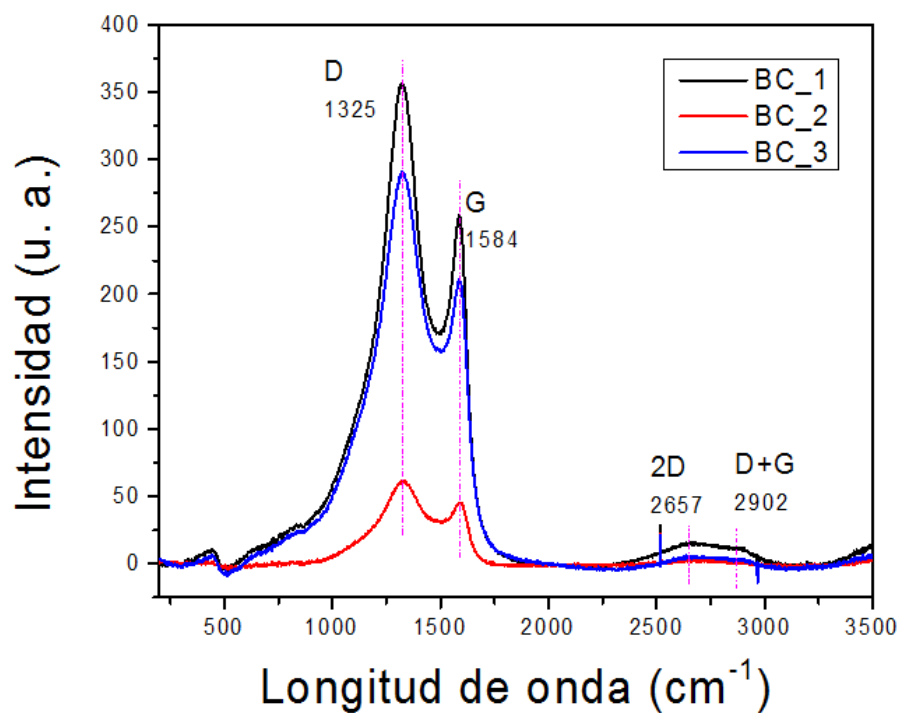


Fig 3.16 Espectros Raman del BC medidos en tres zonas distintas.

Igualmente, aparece la banda D en 1325 cm^{-1} , que es la respuesta del estiramiento en el plano de las vibraciones simétricas de los enlaces sp^2 ($\text{C}=\text{C}$), asociados al grado de ordenamiento de la estructura [107].

Tabla 3.2. Intensidades de las bandas D, G, 2D, D+G y el grado de grafitización por muestreo.

	Banda D	Banda G	Banda 2D	Banda D+G	I_D/I_G
Posición de pico (cm^{-1})	1323	1584	2657	2902	
BC1	356	255	15	11	1.38
BC2	290	210	5	3	1.38
BC3	61	45	3	1	1.36

El grado de grafritización puede ser obtenido mediante la relación de intensidades de las bandas (I_D/I_G) [131]. Como se observa en la tabla 3.2, la intensidad del modo de vibración D es mayor que el modo de vibración G por lo que la relación entre esas intensidades revela un grado de grafritización promedio de 1.37 correspondiente a un comportamiento amorfo y adecuado para un carbón pirolizado a temperatura aproximada de 700 °C [107], [132].

3.2.3 Espectroscopía de FTIR del BC

Se realizó un análisis con la técnica de espectroscopía de FTIR para el BC, considerando como línea base el medio ambiente y con una corrección de CO₂.

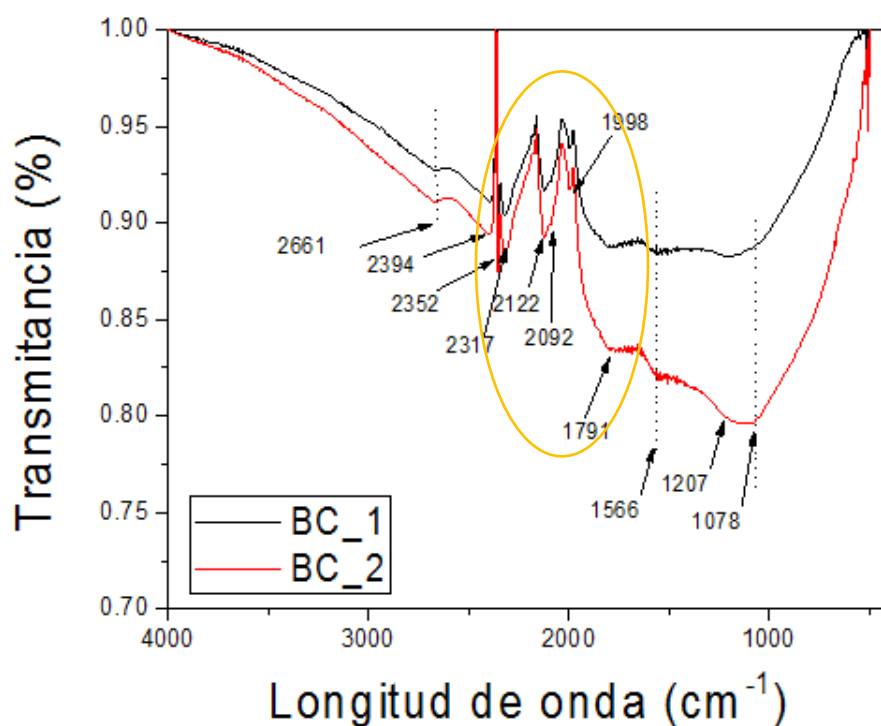


Fig 3.17 Espectro de FTIR para la muestra BC.

En la Fig 3.17 se presentan los espectros obtenidos para dos muestras cuyos patrones coinciden. Los picos cercanos a 1800 cm⁻¹ podrían ser asociados a vibraciones del enlace C=O en los ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos, lactonas o ésteres. Mientras que los cercanos a 1600 cm⁻¹ se pueden relacionar a vibraciones de estiramiento de los enlaces C=O presentes en grupos carbonilos o dobles enlaces carbono-carbono [73], [133].

Los picos en 1207 cm^{-1} son relacionados con estiramientos del enlace S=O de los esteres de sulfato, mientras que los que se encuentran en 1078 cm^{-1} se relacionan a estiramientos C-O-C en el xilano de la hemicelulosa para el sargazo [122]. Otros picos presentes en el rango de 2700 a 2000 cm^{-1} se relacionan con la señal correspondiente a la base de diamante, estas señales son conocidas por el grupo de investigación al realizar esta técnica de ATR [134].

3.2.4 Análisis elemental CHNS de BC

Con la técnica análisis elemental CHNS se obtuvieron las proporciones de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en el BC (Tabla 3.3) a través de los gases que se generan en su combustión. De esta manera se determinó cualitativamente la composición elemental en peso del 87.39% del BC, teniendo como componente principal al carbono seguido en menor medida por otros elementos. Se debe considerar que el 12.61% restante se relaciona con oxígeno y otros elementos que no fueron posibles de detectar con este equipo. Comparando con otro BC con similar preparación (SKPH) obtenido por el grupo de investigación se tiene un 9.1% más de carbono, 0.88% más de nitrógeno, 0.4% menos azufre y 0.6% menos hidrógeno por lo que se puede asociar esta variación probablemente con la diferencia de composición del sargazo dependiendo de la temporada y año de recolección [116].

Tabla 3.3. Análisis elemental CHNS para la muestra BC.

Muestra	Peso (mg)	Humedad	N	C	H	S
BC	2.0545	0 %	1.045	83.65	0.455	2.225
SKPH [116]	2.095	0 %	0.16	75.85	1.09	2.63

3.2.5 Isotermas de adsorción-desorción de BC

La muestra de BC fue desgasificada previo a su medición, exponiéndola a vacío y temperaturas mayores a los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el equipo Quanta chrome. El área superficial específica (S_{BET}) se calculó empleando la ecuación BET.

En la Fig. 3.18 se presenta la isoterma de adsorción/desorción del biocarbón, la cual es del tipo IV(a) con una histéresis tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, con mayor condensación capilar a partir de los 0.5 P/P_0 [135]. El área de superficie específica (S_{BET}) que se obtuvo por el método Brunauer-Emmett-Teller del BC fue de $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

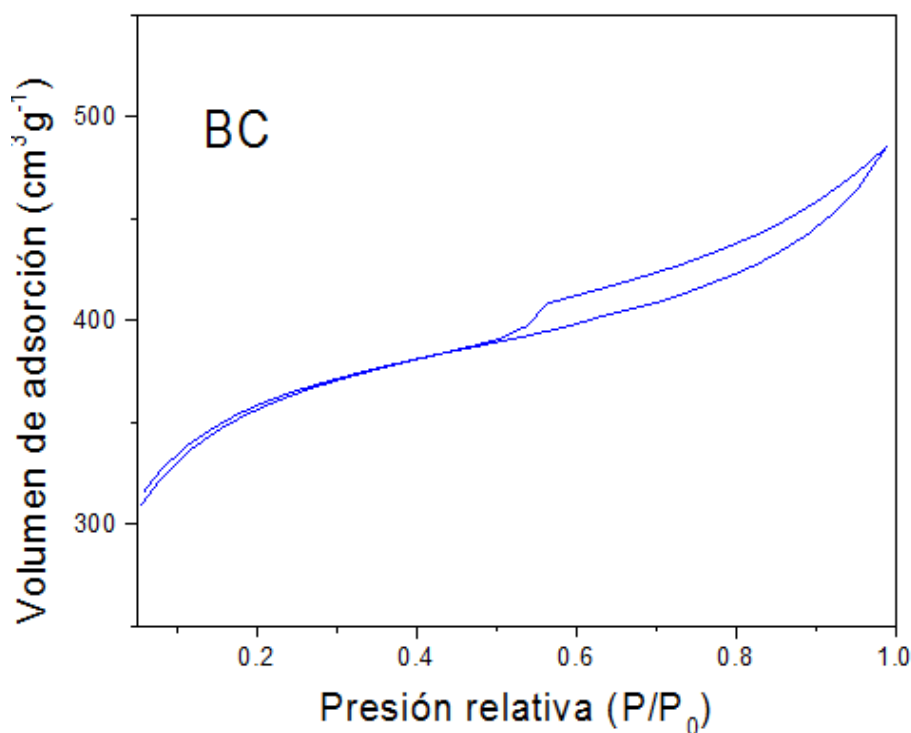


Fig 3.18 Isotherma de adsorción/desorción del BC.

Es a través de la activación con la que se obtiene gran área superficial, pero esta no se encuentra totalmente disponible hasta el proceso del lavado con ácido para remover los residuos alcalinos e inorgánicos, por lo que diferencias en los procesos puede llevar a mejorar esta área superficial efectiva, tal como se obtuvieron $2289 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en otro biocarbón producido con casi la misma metodología, pero en la que se empleó mayor cantidad de agua para su neutralización [116].

En la Fig. 3.19 se observa la distribución de tamaño de poro de BC durante la desorción de N_2 , basado en el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH), por lo que se obtuvo un tamaño de poro con diámetros de 2.43 nm y 5.75 nm. [116]

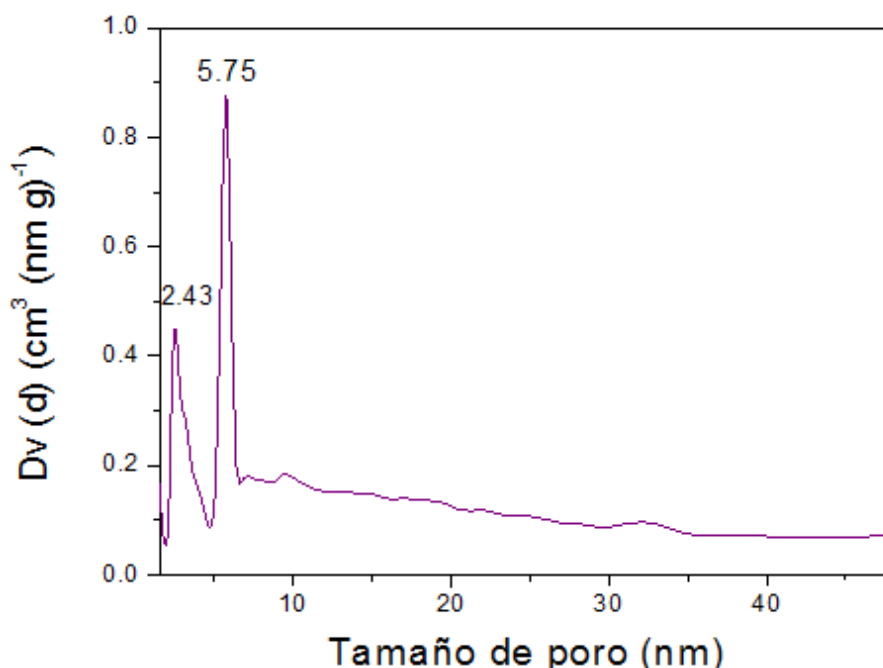


Fig 3.19 Distribución de tamaño de poro obtenido mediante BJH para el BC

3.3 Caracterizaciones de los compósitos

Las caracterizaciones llevadas a cabo en los polvos de compósitos se describen en los siguientes párrafos.

3.3.1 DRX de Compósitos

Con el propósito de confirmar la incorporación de las partículas metálicas en el BC, se realizó la difracción de rayos X.

En la Fig 3.20a se presentan los patrones de DRX de los compósitos de Au1@BC (SAu 1) y de Au20@BC (SAu 20), así como su comparación con los resultados de NPs de Au y el archivo estándar JCPDS No. 04-0784. Se identificaron los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) para los compósitos de SAu 1 y SAu 20 correspondientes a una estructura FCC típicas del oro metálico que coinciden con el archivo estándar JCPDS y las posiciones en las NPs de Au.

En la Fig 3.20 b se muestran los difractogramas de Ag1@BC (SAg 1) y Ag10@BC (SAg 10) comparadas con los patrones de difracción de las NPs de Ag (JCPDS No. 04-0783-Ag y JCPDS No. 31-1238-AgCl). Se pueden apreciar los picos en 2θ igual a 38° , 44° y 64° asociados a los principales planos de Ag correspondientes a una estructura FCC en los composites de Ag@BC. También, se observan en 2θ igual a 32° y 46° los planos (200) y (220) de la estructura FCC del AgCl. Con estos resultados se puede demostrar la fijación de NPs sobre el BC.

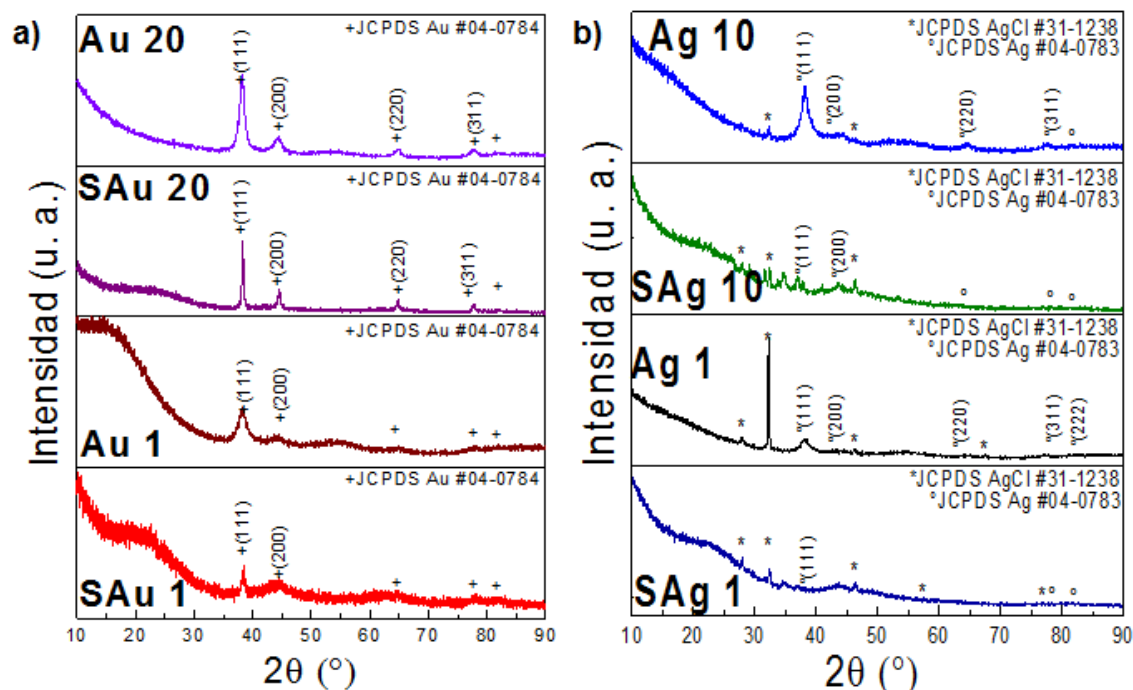


Fig 3.20 Difractogramas de los compósitos de (a) Au@BC y (b) Ag@BC.

3.3.2 SEM de compósitos

El análisis morfológico de la muestra del BC obtenido de la pirólisis y activación con KOH del *Sargassum* spp. fue examinada mediante SEM. La Fig 3.21 muestra la morfología del BC, la cual presenta una superficie porosa donde las hojuelas están interconectadas mediante poros con diámetros de media micra hasta más de $1\ \mu\text{m}$. También se alcanza a observar la eliminación de residuos alcalinos e impurezas inorgánicas. Es importante mencionar que las características fisicoquímicas del BC, particularmente su alta área superficial y estructura microporosa promueven el anclaje de NPs metálicas sobre su superficie.

Las imágenes de los compósitos que se obtuvieron con la técnica de SEM se pueden observar en la Fig 3.22 con el objetivo de confirmar la presencia de las NPs en la superficie del BC.

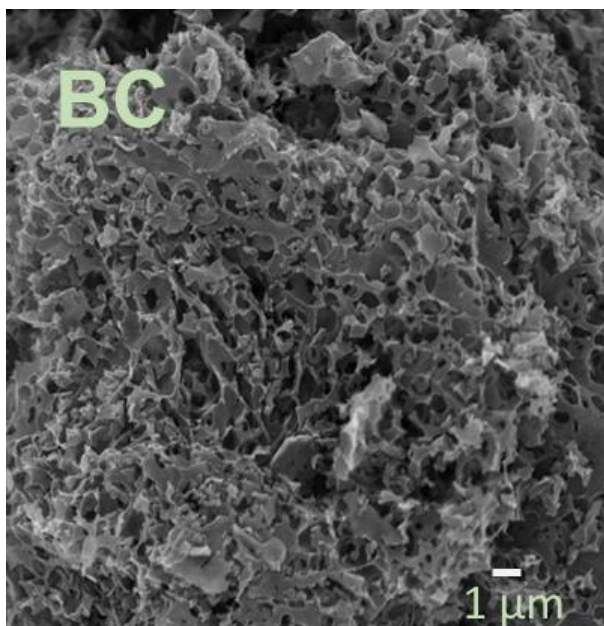


Fig 3.21 Micrografía de BC obtenida mediante SEM.

Las imágenes de los compósitos que se obtuvieron con la técnica de SEM se pueden observar en la Fig 3.22 con el objetivo de confirmar la presencia de las NPs en la superficie del BC. En la Fig 3.22 (a y b) se muestran imágenes SEM de los compósitos de SAg 10 y SAg 1, mientras que en las Fig 3.22 (c y d), se presentan las imágenes de los compósitos de SAu 20 y SAu 1, respectivamente. En todas las micrografías se observan puntos o cúmulos brillantes que corresponden a las NPs de Au y Ag. Debido a que todas las micrografías se encuentran en la misma escala es posible diferenciar que las NPs más grandes son las de la muestra SAu 20 y las menores son las SAu1, este resultado es coherente con los datos obtenidos en los histogramas de TEM. En el caso de SAg 10, las imágenes presentan aglomerados por lo que es difícil de comparar los tamaños de NPs de Ag entre los dos compósitos.

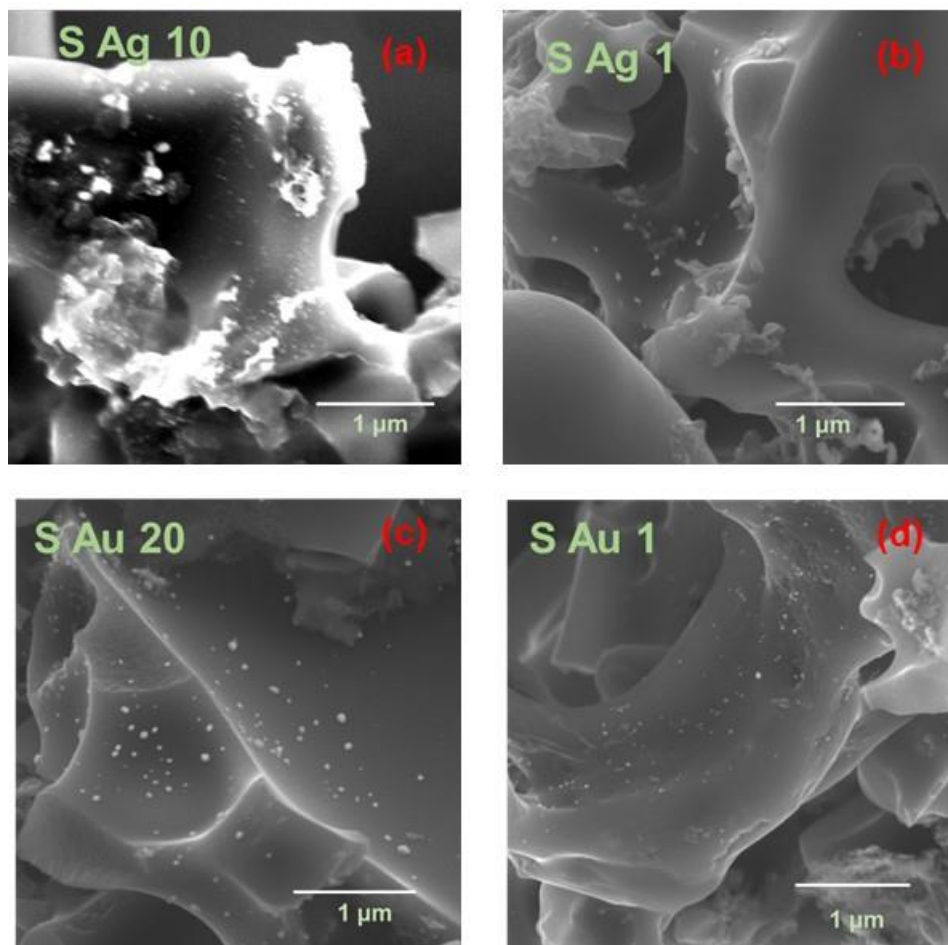


Fig 3.22 Micrografías de los compósitos (a) SAg 10, (b) SAg 1 y (c) SAu 20 y (d) SAu 1 obtenidas mediante SEM.

3.3.3 Espectroscopía FTIR de compósitos

En la Fig 3.23 se muestra los espectros FTIR del BC y los compósitos de NPs de Au y Ag soportados sobre BC. Se aprecia claramente los picos en 690 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} , 1521 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 2090 cm^{-1} , 2250 cm^{-1} , 2351 cm^{-1} , 2661 cm^{-1} , 2884 cm^{-1} y 2984 cm^{-1} que aparecen en las diferentes muestras variando solamente sus intensidades, algunos de estos provenientes de la base de diamante del ATR, como fue descrito anteriormente. Los picos en 2884 cm^{-1} y 2984 cm^{-1} se encuentran relacionados con estiramientos en el enlace C-H de cadenas alifáticas, mientras que el pico en 1700 cm^{-1} está asociado con vibraciones del grupo carbonilo C=O presentes en lípidos y ácidos grasos [133].

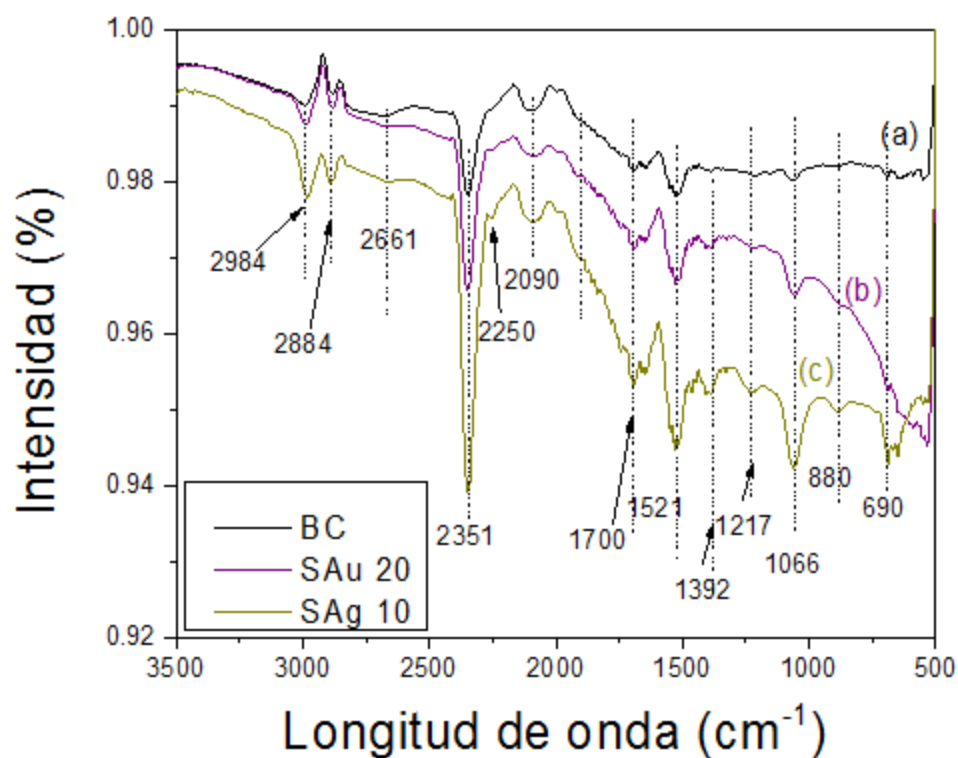


Fig 3.23 Comparación de los espectros FTIR del (a) BC con compósitos de (b) Au@BC y (c) Ag@BC.

Las vibraciones en 880 cm^{-1} y 690 cm^{-1} corresponden a la vibración de los enlaces C-H provenientes de las p-hidroxifeniles que se encuentran en la lignina [46]. Todas los compósitos siguen el comportamiento del BC, sin embargo, las muestras SAg 10 y SAu 20 muestran mayor intensidad que el BC.

3.4 Reacción catalítica de 4-NF

La evaluación catalítica de los coloides metálicos y de los biocompósitos de Au@BC y Ag@BC se realizó adoptando la reacción modelo de reducción de 4-NF a 4-AF en exceso de NaBH_4 a temperatura ambiente y monitoreada por espectroscopía UV-Vis.

3.4.1 Reacción catalítica de 4-NF con las NPs de Au y Ag

El 4-NF en contacto con NaBH_4 se transforma a su ion 4-nitrofenolato (Fig 3.24) el cual se caracteriza por un pico muy marcado con absorbancia a los 400 nm. La evolución típica de los espectros UV -Vis recolectados durante la reducción del 4-NF en presencia de los catalizadores homogéneos (NPs de Au y Ag) se presentan en la Fig 3.25.

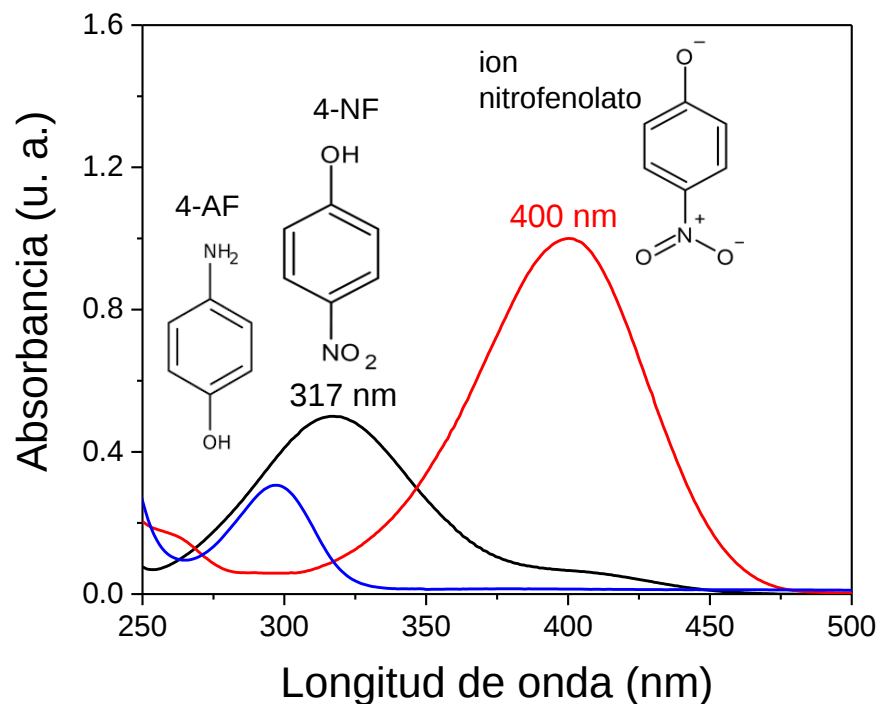


Fig. 3.24 Espectros de absorción UV-Vis de 4-NF, ion 4-nitrofenolato y de 4-AF.

Como se observa en la Fig 3.25 (a y b), el pico característico del ion 4-nitrofenolato disminuyó progresivamente y apareció un nuevo pico en 300 nm atribuido al 4-AF, tal como ha sido reportado en las referencias [117]. Es evidente que la conversión de 4-NF a 4-AF es más rápida con NPs de Au 20 en comparación con la muestra de Au 1 y se obtuvo una degradación casi completa en 7 min utilizando Au 20 como catalizador en comparación con casi el doble de tiempo utilizando coloides de Au 1. A pesar de que el tamaño promedio de las NPs de Au 1 es menor que la del Au 20 y es frecuentemente reportado que la actividad catalítica de NPs de Au es mejor para las partículas con tamaño promedio menores [136], en el presente trabajo, existe una mayor actividad catalítica que puede posiblemente asociarse con una morfología mixta de partículas para la muestra Au 20, donde se tiene NPs con formas piramidales y del tipo rodillos junto con las NPs

esféricas [137]. En la Fig 3.25 (c y d) se muestran los resultados de reducción catalítica de 4-NF en función del tiempo usando los catalizadores Ag 10 y Ag 1, respectivamente.

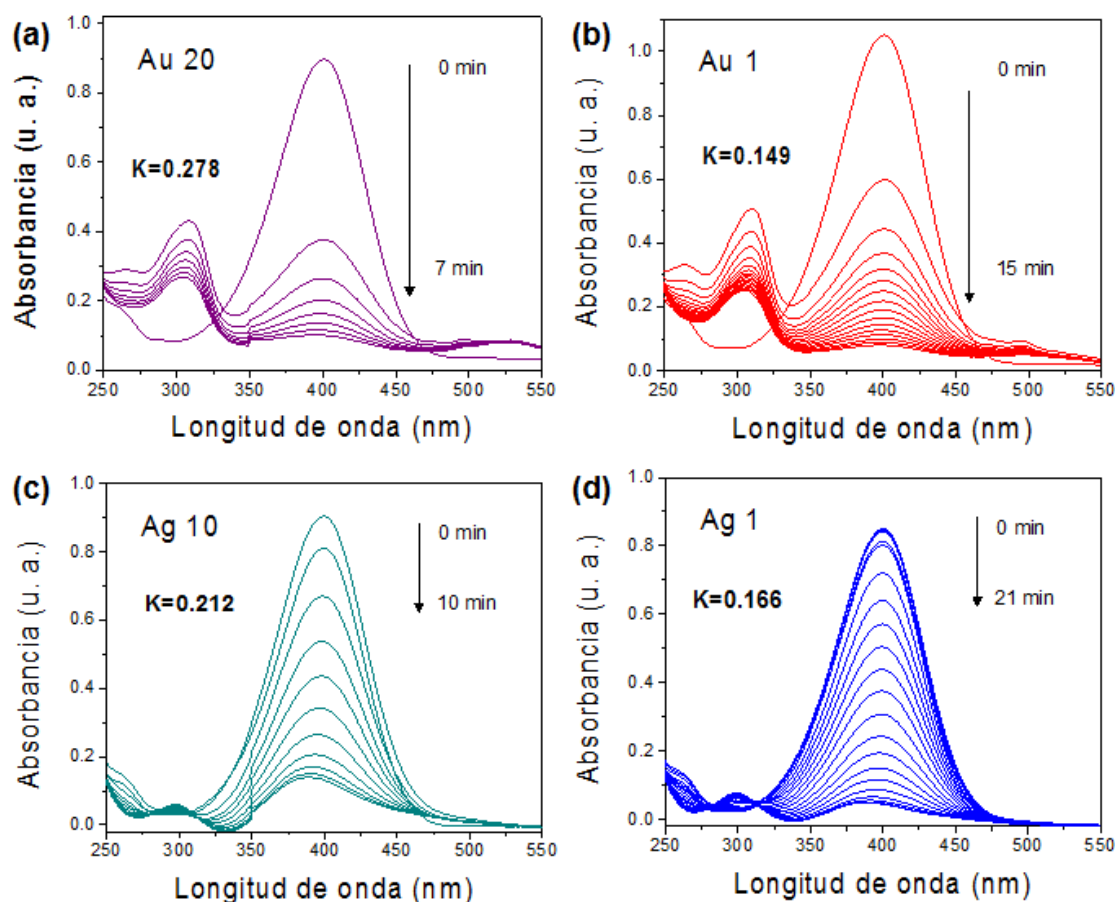


Fig 3.25 Espectro de absorbancia de la reacción catalítica de 4-NF en presencia de muestras a) Au 20, b) Au 1, c) Ag 10 y d) Ag 1.

En este caso, también podemos observar como la banda de absorción del ion 4-nitrofenolato decrece progresivamente con tiempo, acompañada por una segunda banda alrededor de 300 nm debido a la formación de 4-AF. Los resultados señalan que la mejor eficiencia catalítica se obtuvo con Ag 10 en comparación con Ag 1. Para los catalizadores de Ag, se observa que la banda de 400 nm en los espectros UV-Vis es ligeramente asimétrica hacia menores longitudes de onda, lo cual puede atribuirse al traslape de la RPS de plata con la banda característica de ion 4-nitrofenolato. La velocidad de reducción catalítica fue evaluada cuantitativamente por la estimación de la constante de rapidez k para las muestras siguiendo reportes previos [138].

La concentración del NaBH_4 fue mayor que la concentración del 4-NF para poder suponer la velocidad de reacción independiente de la concentración del borohidruro. Consecuentemente, se puede considerar una reacción cinética de pseudo-primer orden para determinar la k de acuerdo con la ecuación 6 donde t es el tiempo de reacción en min, C_t y C_0 son la concentración final e inicial, y k es la constante de rapidez de la reacción catalítica, la cual fue determinada de la pendiente del $\ln(C_0/C_t)$ contra el tiempo de irradiación (t). De igual manera tomando en consideración la relación de Beer Lambert estas concentraciones pueden ser tomadas como las intensidades de la absorbancia de la especie absorbente (A_0 y A_t).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right) = kt \quad (6)$$

En la Fig. 3.26 se presentan las gráficas de $\ln(C_0/C_t)$ contra el tiempo para los catalizadores de Au y Ag, ajustando los datos a una cinética de primer orden. La relación lineal entre $\ln(C_0/C_t)$ contra el tiempo de reacción confirma la cinética de pseudo primer orden. Los recuadros muestran el cambio en la concentración del ion 4-nitrofenolato sobre los catalizadores metálicos. Se puede observar que las NPs de Ag 1 y Ag 10 exhiben una disminución de aproximadamente el 94.6% y 98.5% en la concentración de 4-NF después de 21 min y 10 min, respectivamente. Mientras que para las NP de Au la eficiencia de degradación fue cercana al 92.3% y 98.7% para Au 1 y Au 20 después de 15 min y 7 min, respectivamente. Se puede notar en la muestra Ag 1 un comportamiento más alejado de una línea recta, sin embargo, su factor de regresión (R^2) presenta mejor o igual comportamiento lineal que los obtenidos en las muestras de Au.

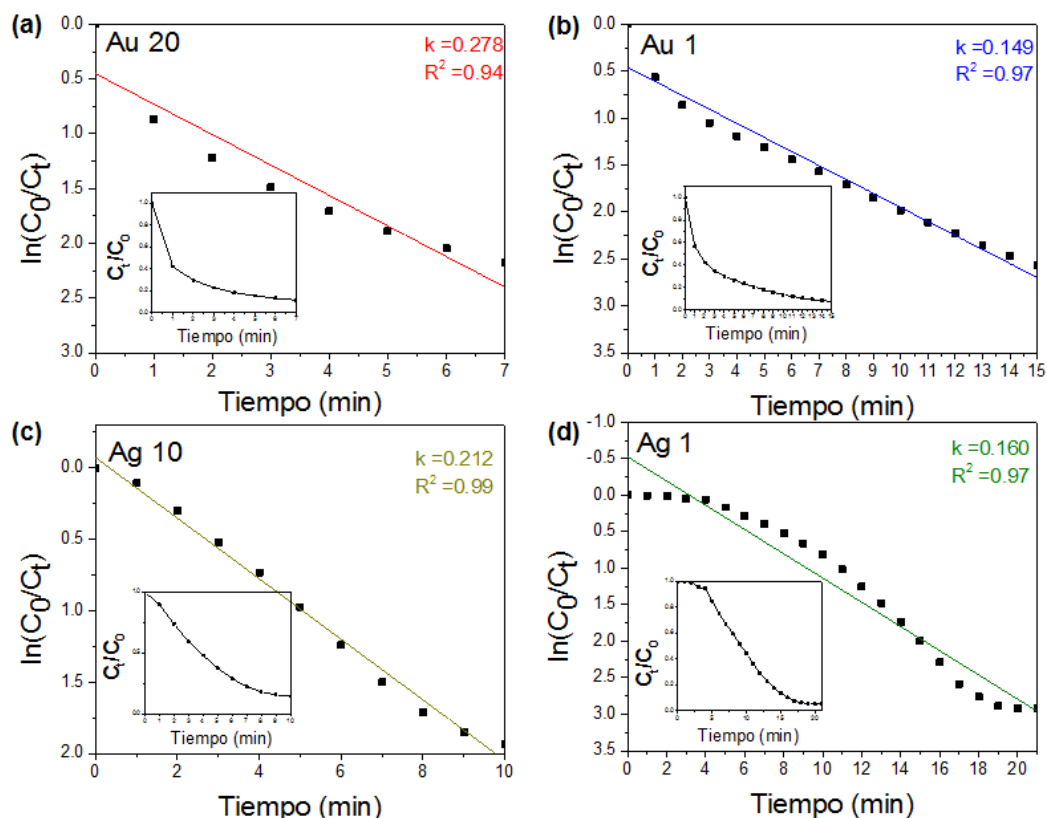


Fig 3.26 Cinética de reacción de pseudo-primer orden para catalizadores de Ag y Au en el proceso de reducción de 4-NF. Los recuadros de las figuras revelan la eficiencia de degradación catalítica de 4-NF sobre NPs de Ag y Au.

Los valores de constante de rapidez (k) para los catalizadores de Ag 1 y Ag 10 fueron de 0.16 min^{-1} y 0.21 min^{-1} , mientras las muestras de Au 1 y Au 20 exhibieron los k de 0.15 min^{-1} y 0.27 min^{-1} , respectivamente. Los valores de la constante de velocidad de reacción están resumidos en la Tabla 3.5. Debido a las diluciones realizadas a las muestras de Ag se decidió comparar entre NPs del mismo metal.

Tabla 3.5. Resumen de datos de la catálisis homogénea de 4-NF con NPs metálicas

Muestra	k	R^2	Tipo de dilución
Au 20	0.278 min^{-1}	94.5%	Sin dilución
Au 1	0.149 min^{-1}	97.9%	Sin dilución
Ag 10	0.212 min^{-1}	99.5%	5 veces diluida
Ag 1	0.166 min^{-1}	97.4%	5 veces diluida

Es importante recordar que sin dichas diluciones las NPs de Ag habrían obtenido mayores valores de k que los mostrados en la tabla 3.5, sin embargo, no se cuenta en nuestro laboratorio un equipo para medir tal velocidad de reacción. Lo anterior, podría asociarse a la cercanía entre la energía de RPS de Ag y la energía de la banda característica de ion nitrofenolato lo que hace una sinergia en la degradación de la molécula. De los resultados resumidos en la tabla 3.5 indican que los valores más altos de k para la reducción de 4-NF se obtuvieron con las NPs de Au 20. Entre las muestras de Au 20 y Au 1, se obtiene una degradación más rápida con Au 20 la cual puede atribuirse a diferentes morfologías de partículas con facetas dominantes de los cristales. Para NPs de Ag, se obtiene una mayor rapidez de degradación de 4-NF con NPs de Ag 10 comparando con la muestra de Ag 1 donde ambas muestras presentan casi mismo tamaño promedio de NPs. Una posible explicación, todavía por corroborar, es que exista una mayor densidad o población de partículas para la muestra de Ag 10.

3.4.2 Reacción catalítica de 4-nitrofenol (4-NF) con los compósitos

En la Fig 3.27 se muestra los resultados de la evolución de reducción catalítica del 4-NF en presencia de los catalizadores de los compósitos de Au@BC y Ag@BC. En el espectro de absorción para SAu 20 y SAu 1, podemos observar como la banda de absorción del 4-nitrofenolato, tuvo un decrecimiento considerable en los primeros 24 min y 28 min para SAu 20 y SAu 1, respectivamente, acompañado con un crecimiento en la intensidad de la banda de 300 nm correspondiente a 4-AF. Al comparar estos dos espectros, es claro que la disminución de la banda de 400 nm es mayor para SAu 20 que la del SAu 1. A pesar de que transcurrió un mayor tiempo de reacción, la degradación catalítica con SAu 1 no alcanzó el punto de saturación, indicando que el desempeño catalítico es menor para SAu 1 comparando con SAu 20. La actividad catalítica de los compósitos de Ag se puede apreciar en las figuras 3.27 (c) y (d). En ambos casos, se observa cómo la banda de 400 nm bajó su intensidad con el tiempo y empezó a crecer la intensidad de la banda de 300 nm indicando la reducción de 4-NF a 4-AF. Sin embargo, el decaimiento es mayor para SAg 10, que alcanzó una conversión total en 18 min, mientras que la máxima conversión para SAg 1 se alcanzó en 30 min a pesar de que no se obtuvo una conversión total de 4-NF a 4-AF.

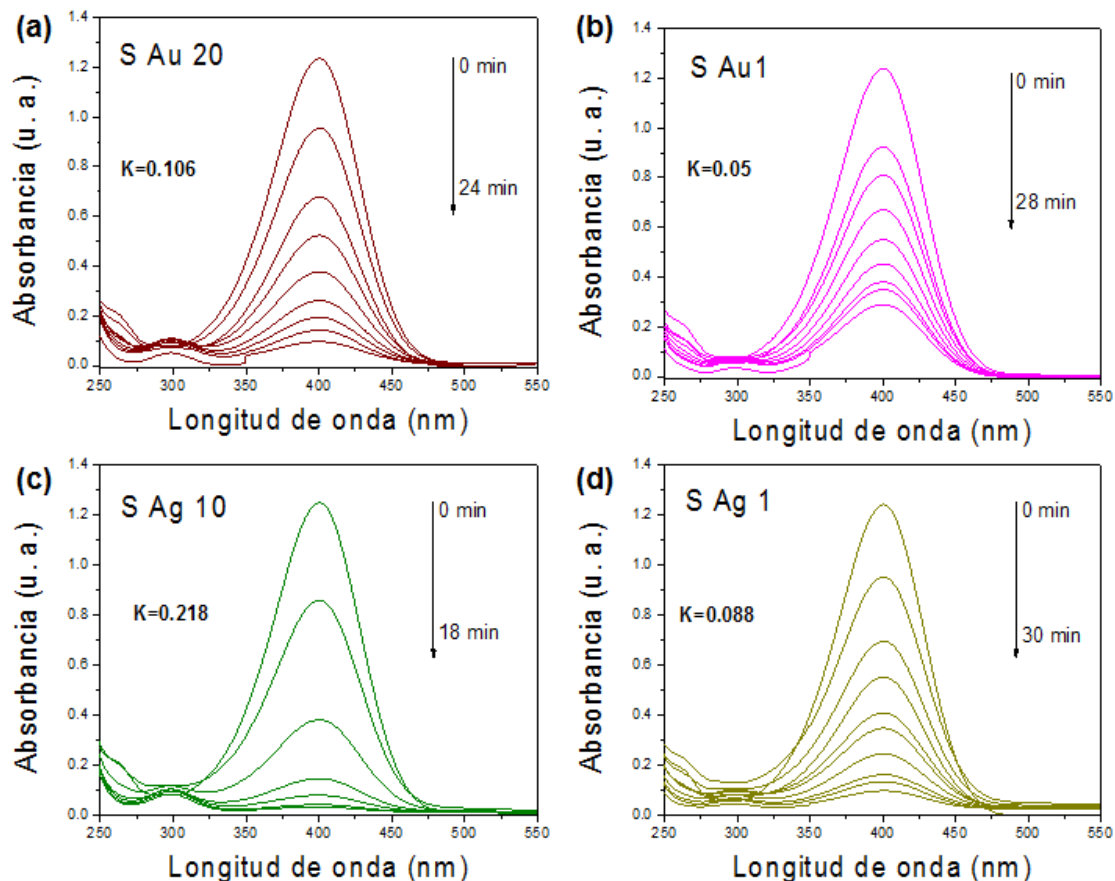


Fig 3.27 Espectro de absorbancia de la reacción catalítica de 4-NF en presencia de compósitos de Au@BC y Ag@BC.

En la Fig 3.28 podemos observar los perfiles cinéticos para la reducción catalítica de 4-NF con diferentes catalizadores heterogéneos basados en los compósitos. De esta figura es posible determinar la relación lineal entre $\ln(C_0/C_t)$ y con ello la eficiencia de la degradación catalítica. En la tabla 3.6 se resumen los datos obtenidos de las gráficas en Fig 3.27. Con estos datos se puede encontrar que la muestra con la mejor respuesta catalítica es la SAg 10 ya que tuvo una k de 0.218 min^{-1} , aquel con peor respuesta catalítica es la muestra SAu 1 con una k de 0.042 min^{-1} . Los resultados siguen las tendencias que se obtuvieron con las NPs metálicas, ya que, SAu 20 tiene mejor resultado que SAu 1 y SAg 10 tiene mejor resultado que SAg 1. En todas las muestras se observa un factor de regresión alrededor del 99% con lo que se puede estimar que la proporción de NaBH_4 es adecuada para garantizar el comportamiento lineal de las reacciones.

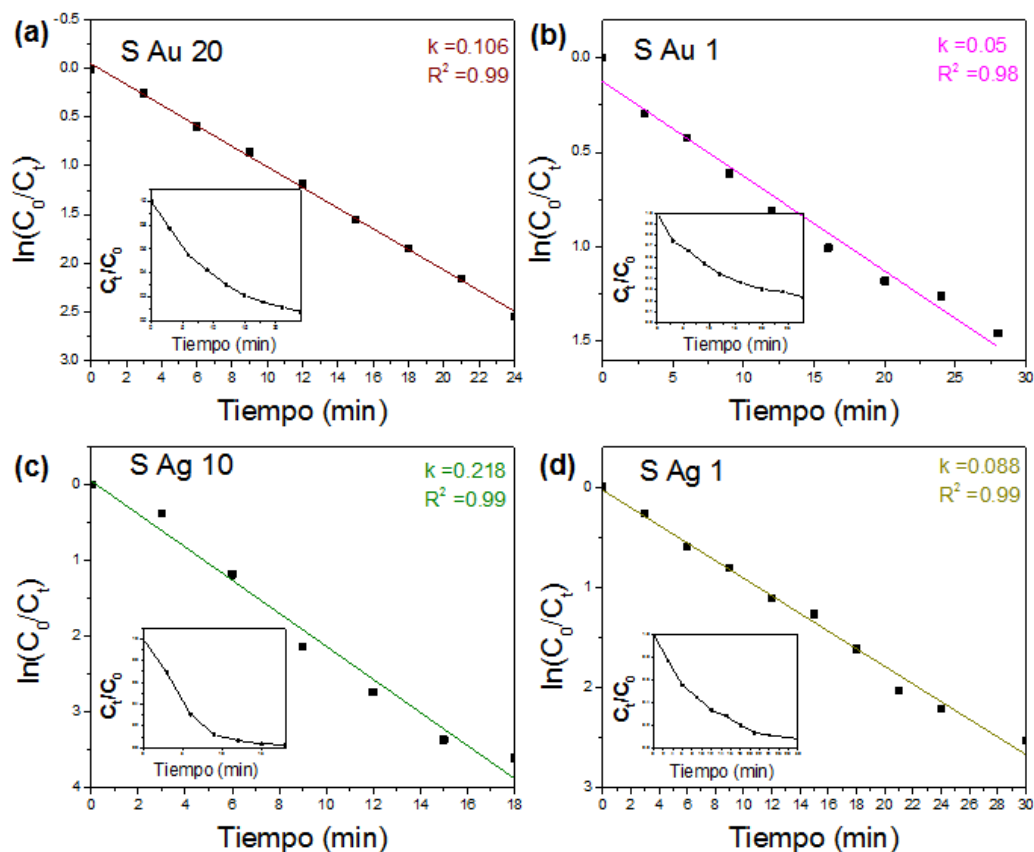


Fig 3.28 Cinética de reacción de pseudo-primero orden para catalizadores de Ag y Au en el proceso de reducción de 4-NF. Los recuadros de las figuras revelan la eficiencia de degradación catalítica de 4-NF sobre NPs de Ag y Au.

Tabla 3.6. Resumen de datos de la catálisis heterogénea de 4-NF con compósitos.

Muestra	k	R^2
SAu 20	0.106 min^{-1}	99.9%
SAu 1	0.042 min^{-1}	98.8%
SAg 10	0.218 min^{-1}	99.0%
SAg 1	0.088 min^{-1}	99.5%

CAPÍTULO 4

Conclusiones

Con el análisis y discusión de los resultados de las diferentes caracterizaciones se tienen las siguientes conclusiones:

- Se confirmó la presencia de grupos funcionales en el *Sargassum spp.* que apoyan a la reducción y estabilización de NPs metálicas mediante síntesis verde.
- Fue posible sintetizar las NPs metálicas estables de Au y Ag utilizando el SE, en éstas se encontró una fase pura para la muestra Au 20, mientras que para las otras se encontraron cloruros provenientes del NaCl del SE.
- Un lavado adecuado de PS antes de preparar el extracto resulta en una obtención de fase pura de las NPs de metales evitando formar el cloruro de los metales. Sin embargo, en algunas muestras con baja proporción de SEL no fue posible realizar la síntesis.
- El tamaño de NPs Au, principalmente esféricas, fue obtenido entre 8.1 y 24 nm, esto se realizó mediante la variación de la cantidad de extracto contra sal precursora. Entre menor es la cantidad de extracto en comparación con el volumen de la solución acuosa de la sal metálica, mayor es el tamaño de partícula.
- El tamaño de NPs Ag, en forma de esferas y hojuelas, fue obtenido entre 11.2 y 11.4 nm, esto se realizó mediante la variación de la concentración de la sal precursora. Entre mayor es la concentración de la sal precursora entonces es ligeramente mayor el tamaño de partículas.
- También es posible sintetizar un BC cuya fuente es el *Sargassum spp.* y que tiene propiedades amorfas con alta porosidad con tamaños de poro en el rango de nanómetros, obteniendo una superficie específica de $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- Se logró depositar NPs tanto de Au como de Ag en el BC derivado de la misma fuente biológica cuyo proceso permite la conservación de las propiedades del BC.
- Finalmente, las NPs metálicas y biocompuestos de metales mostraron buena actividad catalítica de 4-NF. Las NPs metálicas Au 20 mostraron mayor actividad catalítica que las de Au 1. Las NPs metálicas Ag 10 mostraron la mayor actividad catalítica entre las de Ag. El compuesto con mejor actividad catalítica de todos fue el SAg 10 con k de 0.218 min^{-1} .

REFERENCIAS

- [1] R. L. Lenton and UN Millennium Project. Task Force on Water and Sanitation., *Health, dignity and development : what will it take?* Earthscan, 2005.
- [2] A. A. Montgomery and M. Elimelech, "Millions suffer from preventable illnesses and die every year," 2007.
- [3] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Marías, and A. M. Mayes, "Science and technology for water purification in the coming decades," *Nature*, vol. 452, no. 7185. Nature Publishing Group, pp. 301–310, Mar. 20, 2008. doi: 10.1038/nature06599.
- [4] A. Lee, J. W. Elam, and S. B. Darling, "Membrane materials for water purification: Design, development, and application," *Environmental Science: Water Research and Technology*, vol. 2, no. 1. Royal Society of Chemistry, pp. 17–42, 2016. doi: 10.1039/c5ew00159e.
- [5] S. J. Lee *et al.*, "Eco-friendly synthesis of lignin mediated silver nanoparticles as a selective sensor and their catalytic removal of aromatic toxic nitro compounds," *Environmental Pollution*, vol. 269, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116174.
- [6] G. Rangarajan, A. Jayaseelan, and R. Farnood, "Photocatalytic reactive oxygen species generation and their mechanisms of action in pollutant removal with biochar supported photocatalysts: A review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 346. Elsevier Ltd, Apr. 20, 2022. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131155.
- [7] R. Zanella, "Aplicación de los nanomateriales en catálisis," *Mundo Nano*, vol. 7, no. 12, 2014, [Online]. Available: www.mundonano.unam.mx
- [8] J. P. Stratford, T. R. Hutchings, and F. A. A. M. de Leij, "Intrinsic activation: The relationship between biomass inorganic content and porosity formation during pyrolysis," *Bioresour Technol*, vol. 159, pp. 104–111, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.02.064.
- [9] J. M. Schell, D. S. Goodwin, and A. N. S. Siuda, "Recent sargassum inundation events in the caribbean: Shipboard observations reveal dominance of a previously rare form," *Oceanography*, vol. 28, no. 3, pp. 8–10, Sep. 2015, doi: 10.5670/oceanog.2015.70.

- [10] F. Paraguay-Delgado, C. Carreño-Gallardo, I. Estrada-Guel, A. Zabala-Arceo, H. A. Martinez-Rodriguez, and D. Lardizábal-Gutierrez, "Pelagic Sargassum spp. capture CO₂ and produce calcite," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 20, pp. 25794–25800, Jul. 2020, doi: 10.1007/s11356-020-08969-w.
- [11] B. I. van Tussenbroek *et al.*, "Severe impacts of brown tides caused by Sargassum spp. on near-shore Caribbean seagrass communities," *Mar Pollut Bull*, vol. 122, no. 1–2, pp. 272–281, 2017, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.057.
- [12] S. Cheng, S. Zhao, B. Xing, Y. Liu, C. Zhang, and H. Xia, "Preparation of magnetic adsorbent-photocatalyst composites for dye removal by synergistic effect of adsorption and photocatalysis," *J Clean Prod*, vol. 348, May 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131301.
- [13] M. de J. Cruz Carrillo, "Evaluación y Tratamiento de Contaminantes Emergentes (Fármacos Ácidos) en aguas residuales mediante un Reactor SBRLF acoplado a Fotocatálisis," Instituto de investigación en ciencias básicas y aplicadas , Morelos, Méx., 2019.
- [14] C. Gallego Ramírez and A. Rubio-Clemente, "Remoción de colorantes en aguas procedentes de la industria textil mediante el uso de biocarbón," *Afinidad LXXIX*, Medellín, Col., 2022.
- [15] S. Ahmed, Annu, S. Ikram, and S. Yudha, "Biosynthesis of gold nanoparticles: A green approach," *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 161. Elsevier B.V., pp. 141–153, Aug. 01, 2016. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.04.034.
- [16] G. Mendoza and J. Luis Rodríguez-López, "La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso," 2007.
- [17] V. Harish *et al.*, "Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: Bioimaging, Biosensing, Drug Delivery, Tissue Engineering, Antimicrobial, and Agro-Food Applications," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 3. MDPI, Feb. 01, 2022. doi: 10.3390/nano12030457.
- [18] S. Anjum *et al.*, "Emerging applications of nanotechnology in healthcare systems: Grand challenges and perspectives," *Pharmaceuticals*, vol. 14, no. 8, Aug. 2021, doi: 10.3390/ph14080707.
- [19] Proyecto NANO-SME, "Aplicaciones industriales de la nanotecnología."

- [20] K. K. Harish, V. Nagasamy, B. Himangshu, and K. Anuttam, "Metallic Nanoparticle: A Review," *Biomed J Sci &Tech Res*, vol. 4, no. 2, 2018, doi: 10.26717/BJSTR.2018.04.001011.
- [21] M. Faraday, "X. The Bakerian Lecture. Experimental relations of gold (and other metals) to ligh," *Philos Trans R Soc Lond*, vol. 147, no. 147, Dec. 1857.
- [22] S. Olivo Cuazitl, "Síntesis verde de nanopartículas de oro y plata con actividad antibacteriana usando extractos vegetales de canela, café y jengibre," bachelor degree, BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA, Puebla, Mex., 2023.
- [23] S. Mukherjee, B. Ramalingam, and S. Gangopadhyay, "Hydrogen spillover at sub-2 nm Pt nanoparticles by electrochemical hydrogen loading," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 11, pp. 3954–3960, Mar. 2014, doi: 10.1039/c3ta14436d.
- [24] S. Li, L. Zhang, T. T. Wang, L. Li, C. Wang, and Z. Su, "Facile synthesis of hollow Au nanoflowers for synergistic chemo- photothermal cancer therapy," in *Chem. Commum*, Chemical Communication, 2015. doi: 10.1039/x0xx00000x.
- [25] T. Xiao, J. Huang, D. Wang, T. Meng, and X. Yang, "Au and Au-Based nanomaterials: Synthesis and recent progress in electrochemical sensor applications," *Talanta*, vol. 206. Elsevier B.V., Jan. 01, 2020. doi: 10.1016/j.talanta.2019.120210.
- [26] L. K. Lin and L. A. Stanciu, "Bisphenol A detection using gold nanostars in a SERS improved lateral flow immunochromatographic assay," *Sens Actuators B Chem*, vol. 276, pp. 222–229, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.08.068.
- [27] M. Chawla, A. Kumari, and P. F. Siril, "Exceptional Catalytic Activities and Sensing Performance of Palladium Decorated Anisotropic Gold Nanoparticles," *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 31, pp. 9071–9083, Aug. 2018, doi: 10.1002/slct.201801426.
- [28] X. Hu, Y. Zhang, T. Ding, J. Liu, and H. Zhao, "Multifunctional Gold Nanoparticles: A Novel Nanomaterial for Various Medical Applications and Biological Activities," *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 8. Frontiers Media S.A., Aug. 13, 2020. doi: 10.3389/fbioe.2020.00990.

- [29] O. Pryshchepa, P. Pomastowski, and B. Buszewski, "Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 284. Elsevier B.V., Oct. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cis.2020.102246.
- [30] S. León Silva, "Prospectiva tecnológica de las nanopartículas de plata (AgNP) en México:I+D, uso e impactos ambientales," PhD, Centro de Investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México, 2017.
- [31] Z. Kubasheva, M. Sprynskyy, V. Railean-Plugaru, P. Pomastowski, A. Ospanova, and B. Buszewski, "Synthesis and antibacterial activity of (AgCl, Ag)NPs/diatomite hybrid composite," *Materials*, vol. 13, no. 15, pp. 1–12, Aug. 2020, doi: 10.3390/ma13153409.
- [32] A. Shafiq, A. R. Deshmukh, K. AbouAitah, and B. S. Kim, "Green Synthesis of Controlled Shape Silver Nanostructures and Their Peroxidase, Catalytic Degradation, and Antibacterial Activity," *J Funct Biomater*, vol. 14, no. 6, Jun. 2023, doi: 10.3390/jfb14060325.
- [33] S. M. Roopan and G. Elango, "Self-assembly of transition metal nanoparticles using marine sources," in *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials: Applications of Nanobiomaterials*, Elsevier Inc., 2016, pp. 459–483. doi: 10.1016/B978-0-323-41533-0.00015-5.
- [34] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, and F. Faupel, "Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 170, no. 1–2. pp. 2–27, Jan. 15, 2012. doi: 10.1016/j.cis.2011.11.001.
- [35] A. K. Mittal, Y. Chisti, and U. C. Banerjee, "Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts," *Biotechnology Advances*, vol. 31, no. 2. pp. 346–356, Mar. 2013. doi: 10.1016/j.biotechadv.2013.01.003.
- [36] B. Kim, W. C. Song, S. Y. Park, and G. Park, "Green synthesis of silver and gold nanoparticles via sargassum serratifolium extract for catalytic reduction of organic dyes," *Catalysts*, vol. 11, no. 3, pp. 1–13, Mar. 2021, doi: 10.3390/catal11030347.
- [37] S. Trivedi *et al.*, "Insecticidal, antibacterial and dye adsorbent properties of Sargassum muticum decorated nano-silver particles," *South African Journal of Botany*, vol. 139, pp. 432–441, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.sajb.2021.03.002.

- [38] S. Momeni and I. Nabipour, "A Simple Green Synthesis of Palladium Nanoparticles with Sargassum Alga and Their Electrocatalytic Activities Towards Hydrogen Peroxide," *Appl Biochem Biotechnol*, vol. 176, no. 7, pp. 1937–1949, Aug. 2015, doi: 10.1007/s12010-015-1690-3.
- [39] F. LewisOscar, S. Vismaya, M. Arunkumar, N. Thajuddin, D. Dhanasekaran, and C. Nithya, "Algal Nanoparticles: Synthesis and Biotechnological Potentials," in *Algae - Organisms for Imminent Biotechnology*, InTech, 2016. doi: 10.5772/62909.
- [40] S. R. Prasath, A. Cecil, and S. Rajesh Kumar, "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Bark Formulation of Symplocos Racemosa and Cinnamomum Verum and its Antimicrobial and Antioxidant Activity", [Online]. Available: www.scholarena.com
- [41] S. Ahmed, Saifullah, M. Ahmad, B. L. Swami, and S. Ikram, "Green synthesis of silver nanoparticles using Azadirachta indica aqueous leaf extract," *J Radiat Res Appl Sci*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jrras.2015.06.006.
- [42] M. Mohammadi *et al.*, "Green synthesis of silver nanoparticles using Zingiber officinale and Thymus vulgaris extracts: Characterisation, cell cytotoxicity, and its antifungal activity against Candida albicans in comparison to fluconazole," *IET Nanobiotechnol*, vol. 13, no. 2, pp. 114–119, 2019, doi: 10.1049/iet-nbt.2018.5146.
- [43] D. Robledo, E. Vázquez-Delfín, Y. Freile-Pelegrín, R. M. Vázquez-Elizondo, Z. N. Qui-Minet, and A. Salazar-Garibay, "Challenges and Opportunities in Relation to Sargassum Events Along the Caribbean Sea," *Front Mar Sci*, vol. 8, Jul. 2021, doi: 10.3389/fmars.2021.699664.
- [44] A. M. López-Contreras *et al.*, "Sargassum in Mexico: From environmental problem to valuable resource."
- [45] S. Kannan, "FT-IR and EDS analysis of the seaweeds Sargassum wightii (brown algae) and Gracilaria corticata (red algae)," 2014. [Online]. Available: <http://www.ijcmas.com>
- [46] K. J. Azcorra-May *et al.*, "Sargassum biorefineries: potential opportunities towards shifting from wastes to products," *Biomass Convers Biorefin*, 2022, doi: 10.1007/s13399-022-02407-2.

- [47] F. J. González-Fuentes *et al.*, “Developing a CNT-SPE sensing platform based on green synthesized aynps, using sargassum sp.,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 21, pp. 1–24, Nov. 2020, doi: 10.3390/s20216108.
- [48] O. Sariñana-Aldaco *et al.*, “Efecto de extractos de Sargassum spp. en el crecimiento y antioxidantes de plántulas de tomate,” *Ecosistemas y Recursos Agropecuarios*, vol. 8, no. 2, Jul. 2021, doi: 10.19136/era.a8n2.2814.
- [49] M. A. Mendoza-Becerril *et al.*, “Epibiont hydroids on beachcast Sargassum in the Mexican Caribbean,” *PeerJ*, vol. 8, 2020, doi: 10.7717/peerj.9795.
- [50] J. L. López-Miranda, G. A. Molina, R. Esparza, M. A. González-Reyna, R. Silva, and M. Estévez, “Green synthesis of homogeneous gold nanoparticles using sargassum spp. Extracts and their enhanced catalytic activity for organic dyes,” *Toxics*, vol. 9, no. 11, Nov. 2021, doi: 10.3390/toxics9110280.
- [51] P. R. Chang, J. Yu, X. Ma, and D. P. Anderson, “Polysaccharides as stabilizers for the synthesis of magnetic nanoparticles,” *Carbohydr Polym*, vol. 83, no. 2, pp. 640–644, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.08.027.
- [52] Y. Li and J. S. Lee, “Insights into characterization methods and biomedical applications of nanoparticle-protein corona,” *Materials*, vol. 13, no. 14. MDPI AG, Jul. 01, 2020. doi: 10.3390/ma13143093.
- [53] J. L. López-Miranda *et al.*, “Sargassum influx on the mexican coast: A source for synthesizing silver nanoparticles with catalytic and antibacterial properties,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 10, May 2021, doi: 10.3390/app11104638.
- [54] M. Flores-Molina, P. Muñoz, and R. Rautenberg, “Florotaninos, compuestos esenciales para la fotoprotección,” *Macroalgas Antárticas y cambio climático Antarctic Desde Células a ecosistemas*, Chile, pp. 77–80, 2015.
- [55] J. J. S. Ouano, M. C. O. Que, B. A. Basilia, and A. C. Alguno, “Controlling the absorption spectra of gold nanoparticles synthesized via green synthesis using brown seaweed (Sargassum crassifolium) extract,” in *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications Ltd, 2018, pp. 78–82. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.772.78.
- [56] Samadi N, Hosseini S V, Fazeli A, and Fazeli M R, “Synthesis and antimicrobial effects of silver nanoparticles produced by chemical reduction method.”

- [57] R. Rajeswari and K. Jeyaprakash, "Bioactive potential analysis of brown seaweed *Sargassum wightii* using UV-VIS and FT-IR," *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, vol. 9, no. 1, pp. 150–153, Jan. 2019, doi: 10.22270/jddt.v9i1.2199.
- [58] L. Shi, Y. Liu, Q. Liu, B. Wei, and G. Zhang, "Selective reduction of aldehydes and ketones to alcohols with ammonia borane in neat water," *Green Chemistry*, vol. 14, no. 5, pp. 1372–1375, 2012, doi: 10.1039/c2gc00006g.
- [59] TCI chemicals, "Reducing Agents," https://www.tcichemicals.com/assets/brochure-pdfs/Brochure_R5118_E.pdf.
- [60] X. Hu and M. Gholizadeh, "Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 39. Elsevier B.V., pp. 109–143, Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jechem.2019.01.024.
- [61] N. Bolan *et al.*, "Multifunctional applications of biochar beyond carbon storage," *International Materials Reviews*, vol. 67, no. 2. Taylor and Francis Ltd., pp. 150–200, 2022. doi: 10.1080/09506608.2021.1922047.
- [62] M. He *et al.*, "Waste-derived biochar for water pollution control and sustainable development," *Nature Reviews Earth and Environment*, vol. 3, no. 7. Springer Nature, pp. 444–460, Jul. 01, 2022. doi: 10.1038/s43017-022-00306-8.
- [63] K. Y. Pérez-Salcedo, X. Shi, A. M. Kannan, R. Barbosa, P. Quintana, and B. Escobar, "N-doped porous carbon from *Sargassum* spp. As efficient metal-free electrocatalysts for O₂ reduction in alkaline fuel cells," *Energies (Basel)*, vol. 12, no. 3, Jan. 2019, doi: 10.3390/en12030346.
- [64] A. Jain, R. Balasubramanian, and M. P. Srinivasan, "Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 283. Elsevier, pp. 789–805, Jan. 01, 2016. doi: 10.1016/j.cej.2015.08.014.
- [65] Z. Wan *et al.*, "Customised fabrication of nitrogen-doped biochar for environmental and energy applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 401. Elsevier B.V., Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2020.126136.

- [66] M. I. Bird, C. M. Wurster, P. H. de Paula Silva, A. M. Bass, and R. de Nys, "Algal biochar - production and properties," *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 2, pp. 1886–1891, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.07.106.
- [67] V. Jesumani, H. Du, P. Pei, M. Aslam, and N. Huang, "Comparative study on skin protection activity of polyphenol-rich extract and polysaccharide-rich extract from *Sargassum vachellianum*," *PLoS One*, vol. 15, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.1371/journal.pone.0227308.
- [68] L. Chávez-Guerrero, A. Toxqui-Terán, and O. Pérez-Camacho, "One-pot isolation of nanocellulose using pelagic *Sargassum* spp. from the Caribbean coastline," *J Appl Phycol*, vol. 34, no. 1, pp. 637–645, Feb. 2022, doi: 10.1007/s10811-021-02643-5.
- [69] D. A. Roberts, N. A. Paul, S. A. Dworjanyn, M. I. Bird, and R. De Nys, "Biochar from commercially cultivated seaweed for soil amelioration," *Sci Rep*, vol. 5, Apr. 2015, doi: 10.1038/srep09665.
- [70] R. V. Piloni *et al.*, "Biochars from *Spirulina* as an alternative material in the purification of lactic acid from a fermentation broth," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100084.
- [71] M. Amin and P. Chetpattananondh, "Biochar from extracted marine *Chlorella* sp. residue for high efficiency adsorption with ultrasonication to remove Cr(VI), Zn(II) and Ni(II)," *Bioresour Technol*, vol. 289, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121578.
- [72] J. L. López-Miranda *et al.*, "Evaluation of a dynamic bioremediation system for the removal of metal ions and toxic dyes using *Sargassum* spp.," *J Mar Sci Eng*, vol. 8, no. 11, pp. 1–22, Nov. 2020, doi: 10.3390/jmse8110899.
- [73] W. Li, S. Tan, Y. Shi, and S. Li, "Utilization of sargassum based activated carbon as a potential waste derived catalyst for low temperature selective catalytic reduction of nitric oxides," *Fuel*, vol. 160, pp. 35–42, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.07.045.
- [74] B. You, Y. Tian, B. Wang, and G. Zhu, "Au Nanoparticles Supported by Porous Aromatic Frameworks—Efficient and Recyclable Catalysts for Nitro Reduction," *Catalysts*, vol. 12, no. 6, Jun. 2022, doi: 10.3390/catal12060588.

- [75] S. Scurti *et al.*, "Temperature-Dependent Activity of Gold Nanocatalysts Supported on Activated Carbon in Redox Catalytic Reactions: 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation and 4-Nitrophenol Reduction Comparison," *Catalysts*, vol. 12, no. 3, Mar. 2022, doi: 10.3390/catal12030323.
- [76] R. D. Sandhanshiv and D. M. Patel, "Carbon Fibre Reinforced Composite Material: Review of Properties and Processing for various Metal Matrix Materials," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Apr. 2020. doi: 10.1088/1757-899X/810/1/012014.
- [77] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, "Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 9, no. 1. Beilstein-Institut Zur Forderung der Chemischen Wissenschaften, pp. 1050–1074, Apr. 03, 2018. doi: 10.3762/bjnano.9.98.
- [78] B. S. S. Daniel, V. S. R. Murthy, and G. S. Murty, "Materials Processing Technology Metal-ceramic composites via in-situ methods," 1997.
- [79] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev, "Dispersion of carbon nanotubes: Mixing, sonication, stabilization, and composite properties," *Polymers*, vol. 4, no. 1. pp. 275–295, 2012. doi: 10.3390/polym4010275.
- [80] P. Zhang, W. Duan, H. Peng, B. Pan, and B. Xing, "Functional Biochar and Its Balanced Design," *ACS Environmental Au*, vol. 2, no. 2. American Chemical Society, pp. 115–127, Mar. 16, 2022. doi: 10.1021/acsenvironau.1c00032.
- [81] P. Oleszczuk, W. Ćwikła-Bundyra, A. Bogusz, E. Skwarek, and Y. S. Ok, "Characterization of nanoparticles of biochars from different biomass," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 121, pp. 165–172, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.07.017.
- [82] R. P. Lopes, D. Astruc, and A. Biochar, "Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications," *Coord Chem Rev*, vol. 426, p. 213585, 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213585.
- [83] J. L. Santos, P. Mäki-Arvela, A. Monzón, D. Y. Murzin, and M. Á. Centeno, "Metal catalysts supported on biochars: Part I synthesis and characterization," *Appl Catal B*, vol. 268, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118423.

- [84] M. Zybert, "Applied Catalysis in Chemical Industry: Synthesis, Catalyst Design, and Evaluation," *Catalysts*, vol. 13, no. 3. MDPI, Mar. 01, 2023. doi: 10.3390/catal13030607.
- [85] E. Roduner, "Understanding catalysis," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 24. Royal Society of Chemistry, pp. 8226–8239, Dec. 21, 2014. doi: 10.1039/c4cs00210e.
- [86] A. T. Bell, "The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis," *Science*, vol. 299, no. 5613. pp. 1688–1691, Mar. 14, 2003. doi: 10.1126/science.1083671.
- [87] A. Z. Fadhel, P. Pollet, C. L. Liotta, and C. A. Eckert, "Combining the benefits of homogeneous and heterogeneous catalysis with tunable solvents and nearcritical water," *Molecules*, vol. 15, no. 11. MDPI AG, pp. 8400–8424, 2010. doi: 10.3390/molecules15118400.
- [88] A. Ehsani, S. Nejatbakhsh, A. M. Soodmand, M. E. Farshchi, and H. Aghdasinia, "High-performance catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol using M-BDC (M = Ag, Co, Cr, Mn, and Zr) metal-organic frameworks," *Environ Res*, vol. 227, p. 115736, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115736>.
- [89] S. Gu *et al.*, "Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 32, pp. 18618–18625, Aug. 2014, doi: 10.1021/jp5060606.
- [90] F. M. de Oliveira, L. R. B. de Araújo Nascimento, C. M. S. Calado, M. R. Meneghetti, and M. G. A. da Silva, "Aqueous-phase catalytic chemical reduction of p-nitrophenol employing soluble gold nanoparticles with different shapes," *Catalysts*, vol. 6, no. 12, Dec. 2016, doi: 10.3390/catal6120215.
- [91] T. Ma, W. Yang, S. Liu, H. Zhang, and F. Liang, "A comparison reduction of 4-nitrophenol by gold nanospheres and gold nanostars," *Catalysts*, vol. 7, no. 2, Feb. 2017, doi: 10.3390/catal7020038.
- [92] H. Rodríguez Molina *et al.*, "Carbon Supported Gold Nanoparticles for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol," *Front Chem*, vol. 7, Aug. 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00548.

- [93] M. de Graef and M. E. McHenry, *Structure of Materials An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*. United Kingdom: Cambridge University Press, 2007.
- [94] C. A. Richard Brundle Charles Evans and J. Shaun Wilson, *ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION*. USA, 1992.
- [95] caltech.edu, "User Guide for Cary 5000 spectrometer with external DRA 1800 attachment." Accessed: Oct. 10, 2023. [Online]. Available: https://mmrc.caltech.edu/Cary%20UV-Vis%20Int.Sphere/manuals/Cary5000_User_Guide.pdf
- [96] M. Milosevic, "Internal reflection and ATR spectroscopy," *Appl Spectrosc Rev*, vol. 39, no. 3, pp. 365–384, Aug. 2004, doi: 10.1081/ASR-200030195.
- [97] Bruker, "CONCEPTOS BÁSICOS DE LA ESPECTROSCOPIA Guía de espectroscopía infrarroja." Accessed: Nov. 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- [98] C. Telléz Mesa, "Aplicaciones de la espectroscopía infrarroja en el análisis de alimentos," Universidad de Sevilla, Sevilla, España, 2019.
- [99] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. IEEE Press, 2006.
- [100] JOEL, "JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope."
- [101] Oxford Instruments, "The Business of Science ® X-Max The largest area SDD," 2006. Accessed: Oct. 18, 2023. [Online]. Available: <https://documents.uow.edu.au/content/groups/public/@web/@aiim/documents/doc/uow154676.pdf>
- [102] JOEL, "Field Emission Electron Microscope JEM-2200FS," Japan.
- [103] Malvern Panalytical, "SIMPLIFYING THE MEASUREMENT OF ZETA POTENTIAL USING M3-PALS," UK, Nov. 2010.
- [104] Malvern Panalytical, "MAN0486EN Zetasizer nano basic guide," UK, Oct. 2018.
- [105] R. M. Elamawi, R. E. Al-Harbi, and A. A. Hendi, "Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Trichoderma longibrachiatum* and their effect on

- phytopathogenic fungi,” *Egypt J Biol Pest Control*, vol. 28, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1186/s41938-018-0028-1.
- [106] Sidney. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors : infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Academic Press, 1993.
- [107] R. Chávez A, “Aplicación de un biocarbón obtenido de lodos de aguas residuales como soporte de nanoestructuras núcleo-coraza Ni@Pt para promover las reacciones de Evolución y de Reducción de Oxígeno,” Master degree, CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, Ramos Arizpe, Coahuila, Mx., 2021.
- [108] N. A. Velasco Martínez, “Estudio de las propiedades estructurales, ópticas y superficiales de TiO₂ parcialmente reducido,” Master degree, BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA, Puebla, México, 2023.
- [109] Thermo Scientific, “Organic Elemental Analysis Flash 2000 Operating Manual,” United Kingdom, 2009.
- [110] C. Keluo, T. Zhang, C. Xiaohui, and X. Liang, “Model construction of micro-pores in shale: A case study of Silurian Longmaxi Formation shale in Dianqianbei area, SW China,” 2018.
- [111] L. Qi, X. Tang, Z. Wang, and X. Peng, “Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach,” *Int J Min Sci Technol*, vol. 27, no. 2, pp. 371–377, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.ijmst.2017.01.005.
- [112] S. Airaksinen, *Role of excipients in moisture sorption and physical stability of solid pharmaceutical formulations*. 2005.
- [113] J. Zou, C. Fan, and X. Liu, “Effects of Molecular Cross-Sectional Areas of Adsorbed Nitrogen on the Brunauer-Emmett-Teller Analysis for Carbon-Based Slit Pores,” *Langmuir*, vol. 36, no. 48, pp. 14656–14665, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c02514.
- [114] G. A. Espinosa, R. José, and M. Rangel, “ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS (CN x y CST): REMOCIÓN DE CADMIO,” SLP, México, 2007.
- [115] INC. BEL JAPAN, “User’s Manuel (BELMaster/BELsim) Ver.2.3.1,” Japan, 2013.

- [116] K. Y. Pérez-Salcedo, I. L. Alonso-Lemus, P. Quintana, C. J. Mena-Durán, R. Barbosa, and B. Escobar, "Self-doped Sargassum spp. derived biocarbon as electrocatalysts for ORR in alkaline media," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 24, pp. 12399–12408, May 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.073.
- [117] J. Mendoza Pérez, "Síntesis, caracterización y evaluación de nanopartículas de Au (Empleando un copolímero tribloque) para la degradación de 4-Nitrofenol," Bachelor's degree, BUAP, Puebla, 2020.
- [118] D. A. Kumar, V. Palanichamy, and S. M. Roopan, "Green synthesis of silver nanoparticles using Alternanthera dentata leaf extract at room temperature and their antimicrobial activity," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 127, pp. 168–171, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.02.058.
- [119] E. A. Mikhailitsyna, V. A. Kataev, A. Larrañaga, V. N. Lepalovskij, and G. V. Kurlyandskaya, "Nanocrystallization in FINEMET-type Fe_{73.5}Nb₃Cu₁Si_{13.5}B₉ and Fe_{72.5}Nb_{1.5}Mo₂Cu_{1.1}Si_{14.2}B_{8.7} thin films," *Materials*, vol. 13, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/ma13020348.
- [120] D. Rosas-Medellín, K. Y. Pérez-Salcedo, D. Morales-Acosta, F. J. Rodríguez-Varela, and B. Escobar, "Green synthesis of Pt nanoparticles and their application in the oxygen reduction reaction," *J Mater Res*, vol. 36, no. 20, pp. 4131–4140, Oct. 2021, doi: 10.1557/s43578-021-00281-8.
- [121] T. M. Thompson, B. R. Young, and S. Baroutian, "Pelagic Sargassum for energy and fertiliser production in the Caribbean: A case study on Barbados," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 118, Elsevier Ltd, Feb. 01, 2020. doi: 10.1016/j.rser.2019.109564.
- [122] L. B. López-Sosa *et al.*, "A prospective study of the exploitation of pelagic sargassum spp. As a solid biofuel energy source," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 23, pp. 1–17, Dec. 2020, doi: 10.3390/app10238706.
- [123] D. Paramelle, A. Sadovoy, S. Gorelik, P. Free, J. Hobley, and D. G. Fernig, "A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra," *Analyst*, vol. 139, no. 19, pp. 4855–4861, Aug. 2014, doi: 10.1039/c4an00978a.

- [124] A. Wiraningtyas, P. A. Mutmainnah, E. Rohaeti, and K. Budiasih, "Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles (Ag NPs) Using Sargassum sp. Extract as an Antibacterial in Woven Fabrics," 2021.
- [125] George Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts," 3rd Edition, 2004.
- [126] S. Suganya, B. Dhanalakshmi, and S. Dinesh Kumar, "Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles from Sargassum wightii and its antibacterial activity against multi-resistant human pathogens," 2020. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/346033696>
- [127] E. Gobinath, M. Dhatchinamoorthy, P. Saran, D. Vishnu, R. Indumathy, and G. Kalaiaarasi, "Synthesis and characterization of NiO nanoparticles using Sesbania grandiflora flower to evaluate cytotoxicity," *Results Chem*, vol. 6, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.rechem.2023.101043.
- [128] M. Moacir Rossi Forim, K. C. dos Santos, M. F. G. F. da Silva, E. R. Pereira-Filho, J. B. Fernandes, and I. Polikarpov, "Polymeric nanoparticles loaded with the 3,5,3'-triiodothyroacetic acid (Triac), a thyroid hormone: factorial design, characterization, and release kinetics," *Nanotechnol Sci Appl*, p. 37, Jul. 2012, doi: 10.2147/nsa.s32837.
- [129] A. S. Eltaweil, A. M. Abdelfatah, M. Hosny, and M. Fawzy, "Novel Biogenic Synthesis of a Ag@Biochar Nanocomposite as an Antimicrobial Agent and Photocatalyst for Methylene Blue Degradation," *ACS Omega*, vol. 7, no. 9, pp. 8046–8059, Mar. 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c07209.
- [130] M. Wu, J. Wang, Z. Wu, H. L. Xin, and D. Wang, "Synergistic enhancement of nitrogen and sulfur co-doped graphene with carbon nanosphere insertion for the electrocatalytic oxygen reduction reaction," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 15, pp. 7727–7731, Apr. 2015, doi: 10.1039/c4ta06323f.
- [131] C. Reimer *et al.*, "Synthesis and characterization of novel nitrogen doped biocarbons from distillers dried grains with solubles (DDGS) for supercapacitor applications," *Bioresour Technol Rep*, vol. 9, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100375.
- [132] Z. Li, L. Deng, I. A. Kinloch, and R. J. Young, "Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres," *Progress in*

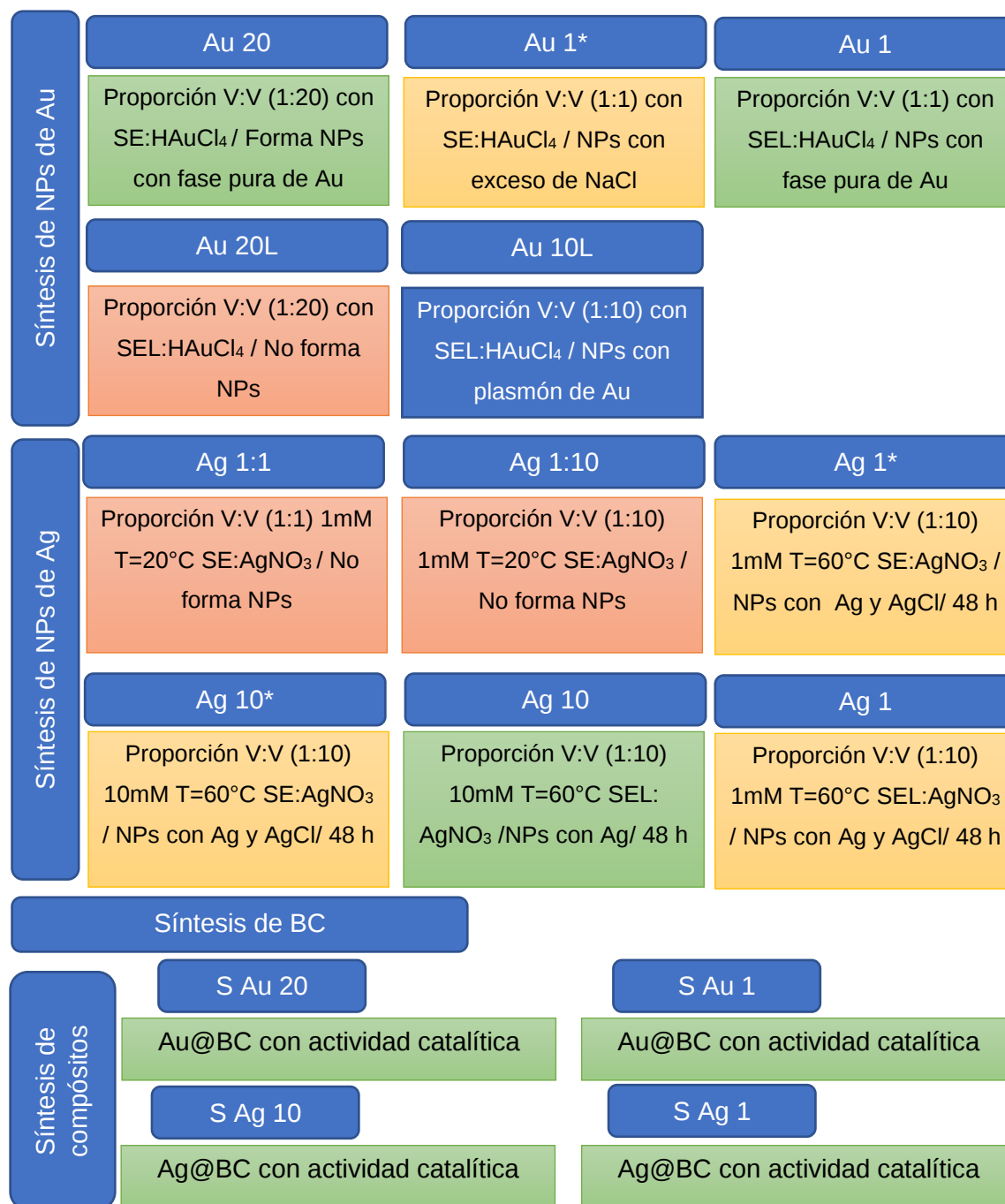
Materials Science, vol. 135. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2023. doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101089.

- [133] W. Pimentel-Almeida *et al.*, “Beach-cast *Sargassum cymosum* macroalgae: biochar production and apply to adsorption of Acetaminophen in batch and fixed-bed adsorption processes,” *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 44, no. 7, pp. 974–987, 2023, doi: 10.1080/09593330.2021.1989058.
- [134] D. F. Rosas Medellín, “Utilización de *Sargassum* spp. para síntesis verde de nanopartículas de platino y producción de carbón para aplicaciones en la generación de energía,” Master degree, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., Mérida, Yucatán, 2019.
- [135] H. El-Desoky, M. Abdel-Galeil, and A. Khalifa, “Mesoporous SiO₂ (SBA-15) modified graphite electrode as highly sensitive sensor for ultra trace level determination of Dapoxetine hydrochloride drug in human plasma,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 846, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.05.039.
- [136] S. Panigrahi *et al.*, “Synthesis and size-selective catalysis by supported gold nanoparticles: Study on heterogeneous and homogeneous catalytic process,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 12, pp. 4596–4605, Mar. 2007, doi: 10.1021/jp067554u.
- [137] Q. Zhu *et al.*, “Morphology-controlled synthesis of gold nanoparticles with chitosan for catalytic reduction of nitrophenol,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 640, p. 128471, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128471>.
- [138] A. Guzmán-Cruz, F. Paraguay-Delgado, and M. Pal, “An Environmentally Friendly Approach for the Synthesis of Au Nanoparticles Supported Mesoporous Silica for Catalytic Applications,” *MOLECULAR SCIENCES AND APPLICATIONS*, vol. 2, pp. 76–82, Jun. 2022, doi: 10.37394/232023.2022.2.9.

Anexo 1

Estrategia de síntesis

A continuación, se presenta un diagrama de flujo con la estrategia de síntesis utilizada a cada paso, en este trabajo para llevar a cabo cada una de las síntesis.



Anexo 2

Tabla y gráfico complementarios

Tabla A.1. Datos estadísticos de los histogramas de NPs obtenidos por TEM en nm.

Muestra	Au 1	Au 20	Ag 1*	Ag 10*
Media	8.96	24.08	11.42	11.2
Dev. Estándar	2.12	8.76	4.1	4.86
Varianza	4.49	76.75	16.85	23.69
Mediana	8.17	22.29	10.57	10.5
Moda	6.43	12.26	8.74	5.28
Curtosis	-3.02	-2.97	-2.49	-2.88
No. De datos	972	250	901	800

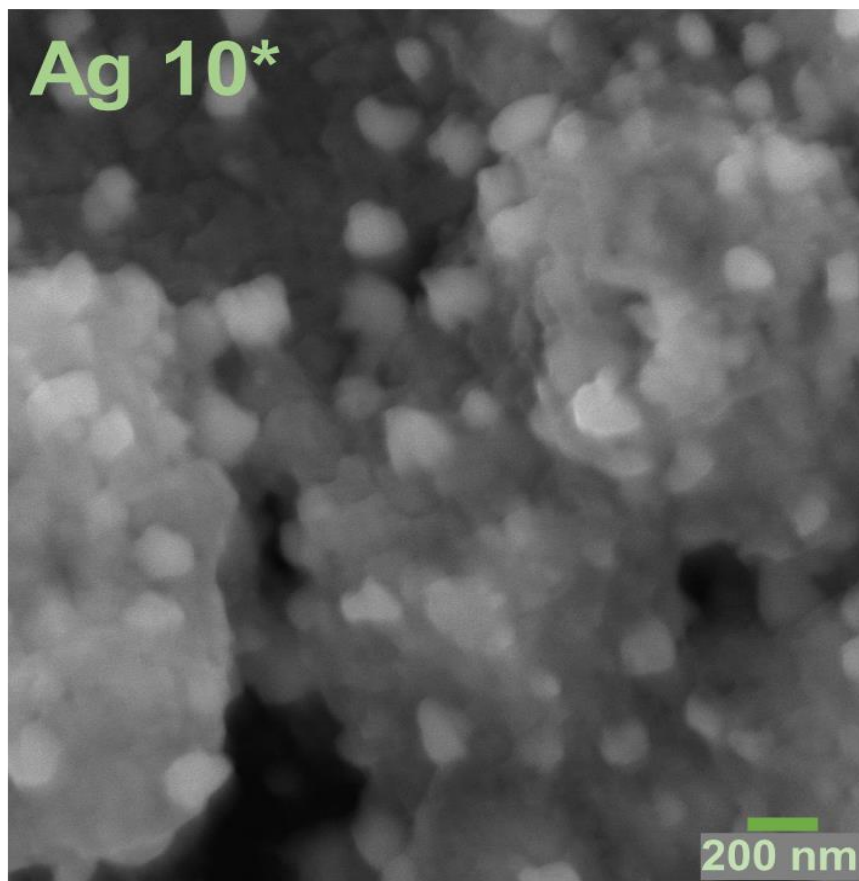


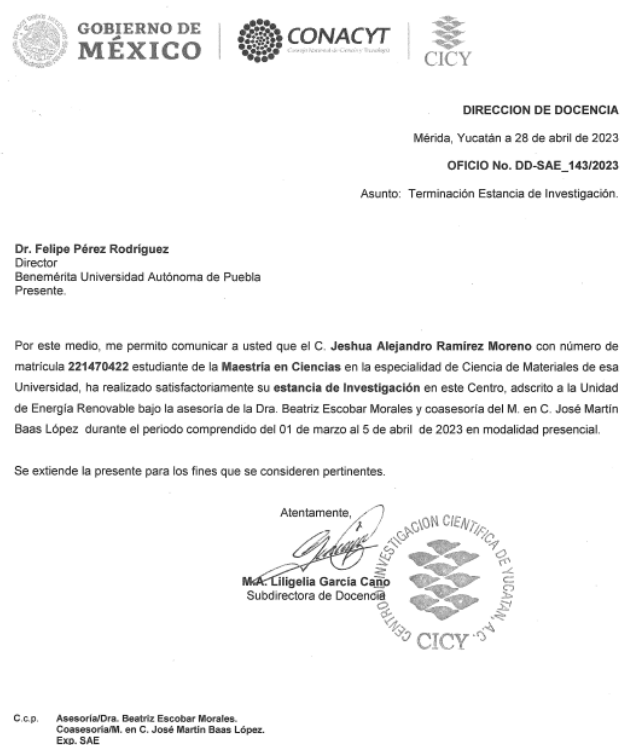
Fig A.1 Imagen SEM de la muestra Ag 10* tomada 9 meses después de su síntesis.

Anexo 3

CONTRIBUCIONES

- Movilidad:

Estancia en la que se realizó la colecta y tratamiento del sargazo, la generación de las muestras PS, síntesis de BC y compósitos. Adicionalmente, se caracterizaron las muestras obtenidas con los equipos de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C.



- Participación en congreso:

“Green synthesis of stable gold and silver nanoparticles using aqueous extract of Sargassum spp. and their application in catalysis”, J. A. Ramírez Moreno, M. Sosa Flores, B. Escobar Morales, A. L. González Ronquillo, M. Pal, XVI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, September 25-29, 2023, Zacatecas, México.



- **Publicación:**

“Green synthesis of stable gold and silver nanoparticles using aqueous extract of *Sargassum spp.* and their application in catalysis”, M. Pal, J.A. Ramírez-Moreno, M. Sosa-Flores, B. Escobar-Morales, Armando Ramírez-Monroy, A.L. González, Revista: Superficies y vacíos, enviado en septiembre 03, 2023, Estado: bajo revisión.

30/1/24, 17:14

IFUAP - Webmail :: [SyV] Submission Acknowledgement

Subject **[SyV] Submission Acknowledgement**
 From <syv@smctsm.org.mx>
 To Mou Pal <mou@ifuap.buap.mx>
 Reply-To Miguel Ángel Santana Aranda
 <msantana.aranda@academicos.udg.mx>
 Date 2023-08-29 11:10



Mou Pal:

Thank you for submitting the manuscript, "Green synthesis of stable gold and silver nanoparticles using aqueous extract of *Sargassum spp.* and their application in catalysis" to Superficies y Vacío. With the online journal management system that we are using, you will be able to track its progress through the editorial process by logging in to the journal web site:

Manuscript URL: <https://superficiesyvacio.smctsm.org.mx/index.php/SyV/authorDashboard/submission/359>
 Username: moupal-1369

If you have any questions, please contact me. Thank you for considering this journal as a venue for your work.

Miguel Ángel Santana Aranda
 . Superficies y Vacío, published by SMCTSM <http://smctsm.org.mx/ojs/index.php/SyV>