



**Benemérita  
Universidad Autónoma de Puebla**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

---

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN  
DE NANOPARTÍCULAS DE Au (EMPLEANDO UN  
COPOLÍMERO TRIBLOQUE) PARA LA  
DEGRADACIÓN DE 4-NITROFENOL”**

**TESIS PROFESIONAL**

**Que para obtener el Título de:**

**Licenciatura en Ingeniería Química**

**Presenta:**

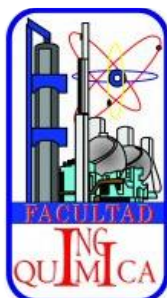
**MENDOZA PÉREZ JESSICA**

**Director de Tesis:**

**Dra. TEPALE OCHO NANCY**

**CO- Director de Tesis:**

**Dr. LUNA FLORES ADÁN**



**Puebla, Pue. Septiembre 2020**



**BUAP.**

Oficio No. FIQ/AC/729/2019  
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C. MENDOZA PÉREZ JESSICA  
PASANTE DE LA LICENCIATURA  
EN INGENIERÍA QUÍMICA  
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Au  
(EMPLEANDO UN COPOLÍMERO TRIBLOQUE) PARA LA DEGRADACIÓN DE 4  
NITROFENOL”**

Con el siguiente contenido:

**INTRODUCCIÓN**

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>ANTECEDENTES</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>METODOLOGÍA</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>



**CONCLUSIONES  
BIBLIOGRAFÍA**

Directora de Tesis: Dra. Nancy Tepale Ochoa  
Co-Director de Tesis: Dr. Adán Luna Flores

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

**A T E N T A M E N T E**

**“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”**  
H. Puebla de Z., 09 de Octubre de 2019

**M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ DE LOS MONTEROS  
SECRETARÍA ACADÉMICA**

C.c.p. Directora de Tesis: Dra. Nancy Tepale Ochoa.  
C.c.p. Codirector de Tesis: Dr. Adán Luna Flores.  
C.c.p. Archivo.

Facultad  
de Ingeniería  
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San  
Manuel, Ciudad Universitaria,  
Puebla, Pue. C.P. 72590  
01 (222) 229 55 00  
Exts. 7250 y 7251

CTAI01



**Benemérita Universidad  
Autónoma de Puebla**  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**CIUDAD UNIVERSITARIA**

Mtro. Omar Gerardo Aguirre Ibarra  
Director de la Administración Escolar  
De la BUAP.  
Presente

ASUNTO:  
AUTORIZACIÓN  
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Química

**JESSICA MENDOZA PÉREZ**

Quién presenta como tema de tesis:

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
DE Au (EMPLEANDO UN COPOLÍMERO TRIBLOQUE) PARA LA  
DEGRADACIÓN DE 4-NITROFENOL**

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

**“Pensar Bien, para Vivir Mejor”**  
H. Puebla de Z., a 23 de septiembre de 2020

---

Director de Tesis  
Dra. Nancy Tepale Ochoa

## AGRADECIMIENTOS

A lo largo de esta travesía que ha durado 5 años, he tenido una gran formación académica y personal, por lo que agradezco a todas y cada una de las personas que con su apoyo, amistad, comprensión y sabiduría han contribuido a lograr un reto más.

Agradezco a Dios por darme la sabiduría y paciencia para afrontar todos los retos de este camino.

A mi mamá, que con su apoyo incondicional me ha alentado a seguir adelante, que aún cuando hubo días difíciles tuvo las palabras adecuadas y confortantes para avanzar y quien ha sido mi mejor amiga y guía en este camino llamado vida.

A mi papá, que con todo su esfuerzo y trabajo nos ha apoyado para que podamos lograr nuestras metas y que junto con mi mamá son un símbolo de admiración de que todo se logra con esfuerzo, trabajo, amor y dedicación.

A mis hermanos, mis compañeros de aventuras, a los cuales espero haberles dado un buen ejemplo y en quienes confío plenamente sabrán formarse tanto académica como personalmente de la mejor manera, destacándose por sus inigualables virtudes personales.

A mi directora de tesis, la doctora Nancy Tepale por ser mi guía en este proyecto, a su vez, por su compromiso, esfuerzo, enseñanzas y demás virtudes que la caracterizan como persona y quien me ha apoyado y dado grandes consejos tanto profesionales como personales.

Al doctor Adán Luna, por su papel tan importante en el desarrollo de este proyecto quien me asesoro con paciencia, dedicación y compromiso a lo largo de todo el proceso.

Del mismo modo, agradezco a todos aquellos profesores que influyeron con su excelente catedra en mi formación académica y que sin duda su pasión y profesionalismo reforzaron este amor hacia el saber.

Finalmente, pero no menos importantes, agradezco a todos mis amigos, por su gran apoyo y las mejores vivencias que he pasado a lado suyo, aquellos quienes me dieron consejos para mejorar como ser humano y a superarme profesionalmente, admiro a cada uno de ellos por su invaluable inteligencia y desempeño y confío plenamente en que será unos excelentes profesionistas y admirables personas con las que tendré la dicha de seguir conviviendo muchos años más.

Por eso y muchas cosas más, les agradezco infinitamente.

# Contenido

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
<b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES .....</b>	<b>1</b>
1.1 Agua .....	2
1.1.1 Usos del agua en México.....	2
1.2 Calidad del agua en México .....	2
1.2.1 Contaminación del agua por la industria .....	3
1.2.2 Tipo de contaminantes .....	4
1.2.3 4-Nitrofenol .....	4
1.3 Legislación Ambiental.....	6
1.3.1 Tratamiento de aguas residuales.....	8
1.4 Catálisis.....	11
1.4.1 Catalizador .....	11
1.4.2 Fotocatálisis heterogénea .....	12
1.4.3 Fotocatálisis homogénea .....	14
1.4.4 Fotocatalizadores comunes.....	15
1.5 Nanomateriales. Nanopartículas.....	16
1.5.1 Nanopartículas de oro .....	17
1.5.2 Síntesis de nanopartículas.....	20
1.6 Copolímeros .....	21
1.6.1 Tipos de polímeros.....	22
1.6.2 Copolímeros de bloque (Tribloque) .....	23
1.6.3 Pluronic F-127 .....	24
1.6.4 Pluronic L-64 .....	24

1.7 Estado del arte: Antecedentes .....	25
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA .....	39
2.1 Metodología para la obtención de nanopartículas de oro .....	40
2.1.1 Reactivos .....	40
2.1.2 Síntesis de AuNP's utilizando Pluronic F-127.....	40
2.1.3 Síntesis de AuNP's utilizando Pluronic L-64.....	41
2.1.4 Caracterización .....	41
2.2 Degradación del 4-Nitrofenol .....	43
2.2.1 Reactivos .....	43
2.2.2 Preparación de soluciones y degradación de 4-NP .....	43
2.2.3 Caracterización .....	44
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	45
3.1 Degradación de 4-Nitrofenol utilizando AuNP's con Pluronic F-127 .....	46
3.1.1 Síntesis de nanopartículas.....	46
3.1.2 Degradación del 4-NP .....	57
3.2 Síntesis de AuNP's con Pluronic L-64.....	64
3.2.1 Síntesis de nanopartículas.....	64
CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS .....	67
REFERENCIAS .....	69

## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la actividad fotocatalítica de nanopartículas de oro en la degradación de 4-Nitrofenol. Las nanopartículas de oro se sintetizaron a partir de una solución de  $HAuCl \cdot 3H_2O$  a una concentración 1.5 mM en presencia de un agente reductor y estabilizador como el copolímero tribloque F-127 ( $PEO_{100}PPO_{68}PEO_{100}$ ) con una concentración de 2 mM. La reacción de síntesis se llevó a cabo a una temperatura de 30°C en donde se emplearon dos técnicas de adición de la solución de oro, con goteo y sin goteo, ambas reacciones fueron monitoreadas por espectroscopia de UV-Vis para visualizar el proceso de reacción y mediante Dispersión Dinámica de Luz (DLS) se obtuvo el tamaño de partícula, identificando un cambio significativo en el mismo, siendo aproximadamente 4 veces mayor con la técnica sin goteo. Además, se evaluó la actividad fotocatalítica de las nanopartículas obtenidas mediante la reducción del 4-Nitrofenol empleando  $NaBH_4$  a temperatura ambiente y en presencia de la luz del entorno, obteniéndose un porcentaje de degradación de más del 55 % utilizando las nanopartículas sintetizadas con la técnica con goteo.

Adicional a los experimentos antes mencionados, se realizó la síntesis de nanopartículas de oro mediante el copolímero tribloque L-64 ( $PEO_{13}PPO_{30}PEO_{13}$ ) en donde se observó la presencia de oro metálico Au(0) y aglomerados de oro Au(I). Con base en su análisis mediante UV-Vis se sugiere su estudio para observar los efectos del Au(I) en la degradación de dicho contaminante.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente muchos de los problemas relacionados con la contaminación del agua, ocasionados por el sector industrial repercuten gravemente en la parte ambiental. En México, a las actividades como agrícola, termoeléctricas, hidroeléctricas, entre otras, se les suministra grandes cantidades de agua, a su vez las descargas de agua derivado de sus actividades deben cumplir con los requerimientos necesarios para su vertido, ya que pueden contener contaminantes de difícil remoción. Este es el caso del 4-Nitrofenol, que al ser una sustancia utilizada ampliamente en medicamentos como colorantes o para la agricultura en los fungicidas y siendo considerada una sustancia medianamente toxica además de ser muy perjudicial en el agua, ya que demora mucho tiempo en descomponerse, especialmente a niveles bajos del suelo y en aguas subterráneas [1], por ello el empleo de procesos **físico-químicos** que tienen como objetivo eliminar los contaminantes presentes en fase acuosa mediante la adición de reactivos que mejoren la calidad del vertido son una excelente alternativa para la remoción de contaminantes [2].

Los procesos físico-químicos emplea técnicas de oxidación avanzada capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, esta técnica involucra la formación de radicales hidroxilos a partir de compuestos que generan subproductos de la reacción como agua y dióxido de carbono, este proceso se lleva a cabo mediante fotocatalisis. El proceso fotocatalítico implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatalisis; por un lado, el uso de luz (visible o ultravioleta) y por otro la presencia de un catalizador, serán necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química mediante el empleo de nanomateriales como el caso de las nanopartículas metálicas [3].

Los nanomateriales se caracterizan por poseer al menos una de sus dimensiones en valores de entre 1 y 100 nanómetros, representando una transición entre las moléculas y los átomos [4]. Las propiedades de estos materiales se ven modificadas debido a su tamaño reducido, especialmente las nanopartículas metálicas que poseen diversas aplicaciones como su uso en electrodos, por ejemplo, baterías, o celdas de combustibles, además de su administración en fármacos, electrónica, catalizadores, entre otras [5].



Las nanopartículas de metales nobles, en especial las nanopartículas de oro (AuNP's), exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, propias de su tamaño nanométrico, destacando sus propiedades fototérmicas, que al ser activadas en presencia de la luz desprenden calor. Las nanopartículas de oro pueden ser producidas de diferentes tamaños y formas y pueden ser funcionalizadas por un amplio número de ligandos (polímeros, fármacos, etc.) siendo de gran interés en muchos campos [1].

La síntesis de nanopartículas se puede llevar a cabo de dos formas, por métodos físicos o químicos, este último consiste en la nucleación y crecimiento de las partículas a partir de átomos metálicos teniendo como ventaja el control de tamaño y reproducibilidad, una de las formas más comunes de síntesis es mediante la reducción química de una sal metálica con agentes reductores y estabilizantes [2]. Este agente reductor y estabilizante puede ser un copolímero; los copolímeros tienen grandes ventajas sobre las moléculas pequeñas de las nanopartículas y consisten de un largo número de unidades repetitivas mejorando su efecto estabilizador y puede ser preparado con diferentes arquitecturas [3], tal es el caso del copolímero tribloque F-127 que aparte de exhibir buenas propiedades reductoras y estabilizantes es amigable con el ambiente.

En esta investigación se reporta la degradación del contaminante 4-nitrofenol por fotocatalisis empleando nanopartículas de oro sintetizadas a partir de  $HAuCl_4$  utilizando como agente reductor y estabilizante el copolímero tribloque F-127 para controlar el tamaño y morfología.



# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

*“Todos los triunfos nacen  
cuando nos atrevemos a  
comenzar.”*

*Eugene Ware*

## 1.1 Agua

El agua es el recurso natural más importante de la tierra, donde poco más del 70% de la superficie del planeta es agua. En los océanos se encuentra el 97.5% del total del agua y el 2.5% restante es agua dulce con un 69% de ésta en forma de hielo [4]. El agua posee diferentes propiedades tanto físicas como químicas, siendo considerada como el disolvente universal por ser una molécula polar, teniendo una gran capacidad de establecer enlaces de hidrógeno con otras moléculas; también es un importante medio de intercambio de energía, por ejemplo, cuando se evapora o condensa una gran cantidad de energía es utilizada o liberada [5], por lo que la importancia de este recurso para la vida es esencial buscando así salvaguardarlo y protegerlo de los daños nocivos que inhabiliten su consumo. Entre estos daños se encuentra la contaminación ocasionada por contaminantes como colorantes y precursores para otros compuestos que actúan como fungicidas, entre otros, siendo el 4-nitrofenol de difícil eliminación.

### 1.1.1 Usos del agua en México

En México, los volúmenes de aguas nacionales concesionados o asignados a los usuarios se agrupan para fines prácticos en usos consuntivos como lo son: **agrícola**, abastecimiento público, industria autoabastecida y termoeléctricas; y en usos no consuntivos como: **hidroeléctricas** y **conservación ecológica**. El mayor uso de esta agua se encuentra en el sector agrícola con el 76.04%, le sigue el abastecimiento público con el 19.3%, la industria autoabastecida en la que se encuentra la industria química, azucarera, petrolera y de celulosa y papel utiliza el 4.4%. De acuerdo a la Secretaría de Energía (SENER) en 2017, se les asignó el 4.7% del uso de agua a las centrales térmicas (no hidroeléctricas) de la Comisión Federal de Electricidad incluyendo productores externos de energía, para la generación de la misma [6].

## 1.2 Calidad del agua en México

De acuerdo a CONAGUA, el análisis de calidad del agua superficial considera 8 indicadores:

- Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO5)
- Demanda Química de Oxígeno (DQO)
- Sólidos Suspendidos Totales (SST)
- Coliformes Fecales (CF)
- Escherichia coli (E\_COLI)
- Enterococos (ENTEROC)
- Porcentaje de Saturación de Oxígeno (OD%)
- Toxicidad (TOX)

En 2019, mediante un análisis a la red de agua superficial del país, los resultados mostraron una calificación de excelente para cierto porcentaje de los sitios analizados: 42.6% en DBO5, 15.8% en DQO, 61.7% en SST, 28% en CF, 40.8% en E\_COLI, 85.4% en ENTEROC y 44.2% OD%, el resto del porcentaje de los sitios obtuvieron una calificación que varió de buena calidad a fuertemente contaminada, mientras que el 90.4% de los sitios no presentaron toxicidad. Por otro lado, la calidad del agua también se determinó a través de un semáforo de colores considerando verde, amarillo y rojo; el 33.2% de los sitios se catalogaron con color verde indicando que cumplen con los límites aceptables de calidad del agua, el 31% de los sitios se catalogó en color amarillo incumpliendo en alguno de los parámetros de E\_COLI, CF, SST Y OD%, mientras que el 35.8% se catalogaron en color rojo presentando incumplimiento en uno o varios de los siguientes parámetros: DBO5, DQO, TOX Y ENTEROC [7].

### 1.2.1 Contaminación del agua por la industria

La contaminación de los cuerpos acuíferos agrega un problema adicional al desperdicio y disponibilidad del agua, esto se ocasiona al descargar aguas residuales sin tratamiento previo no importando su origen, como lo son doméstico, industrial, agrícola o minero. Tan solo en 2010, más del 70% de los cuerpos del agua en México estaba contaminada; y aunque el porcentaje de agua utilizado por la industria es menor que el uso agrícola, esta genera la contaminación equivalente a 100 millones de habitantes de acuerdo a CONAGUA, mientras que la industria

azucarera produce la mayor cantidad de materia orgánica contaminante y la industria química y petrolera producen los contaminantes con mayor impacto ambiental. [8]

### 1.2.2 Tipo de contaminantes

Un contaminante es un compuesto que a concentración alta causa daños en la vida de los organismos [9]. Existen diferentes tipos de contaminantes como los son:

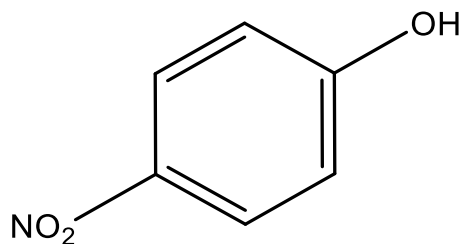
**Físicos:** Se encuentran principalmente los sólidos o materiales en suspensión afectando a los ecosistemas de agua dulce en la obstrucción de luz que generan.

**Biológicos:** Abarca diferentes tipos de patógenos, como bacterias, helmintos y virus que pueden afectar a las personas o impactar principalmente a los grupos vulnerables como niños, ancianos o personas con enfermedades crónicas,

**Químicos:** Los contaminantes químicos pueden ser inorgánicos u orgánicos; los inorgánicos consisten en nutrientes, detergentes, o metales, siendo los metales pesados los más preocupantes, dada su toxicidad, estos repercuten en los sistemas nerviosos y en ocasiones son considerados cancerígenos. Los compuestos orgánicos se subdividen en naturales (producen mal olor y sabor) y sintéticos (de origen industrial y tóxicos) en esta última categoría se encuentran los compuestos orgánicos persistentes (COP) que junto con los disolventes producidos por la industria tienen el principal impacto por ser persistentes, bioacumulables, se transportan a largas distancias y se les relaciona con efectos cancerígenos, en esta rama se encuentran los colorantes, entre ellos el 4-nitrofenol, un contaminante de difícil remoción mediante métodos convencionales [9].

### 1.2.3 4-Nitrofenol

El 4-nitrofenol es una sustancia utilizada en medicamentos, fungicidas y como tintes para oscurecer cuero, tiene un peso molecular de 139.1 g/mol, con fórmula química correspondiente a  $C_6H_5NO_3$ , perteneciendo al grupo de nitro fenoles[10]. En la **Figura 1.1** se muestra la estructura química del compuesto.



**Figura 1.1** Estructura del 4 nitrofenol

Según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades [ATSDR por sus siglas en inglés *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* [11]], la forma en que una sustancia química afecta la salud depende de la cantidad de la sustancia a la cual se está expuesto y de la duración de esa exposición. Las ratas que respiraron polvo de 4-nitrofenol durante 2 semanas contrajeron un trastorno sanguíneo que reduce la capacidad de la sangre de transportar oxígeno a los órganos y a los tejidos. Sin embargo, estas anomalías desaparecieron a los pocos días de acabarse la exposición. Sustancias químicas como los nitrofenoles causan un trastorno sanguíneo similar en los seres humanos y, por eso, los humanos expuestos durante semanas o mayor tiempo a altos niveles de nitrofenoles pueden contraer los mismos tipos de trastornos sanguíneos que los animales. Estudios experimentales han demostrado que el 4-nitrofenol es más dañino que el 2-nitrofenol en los animales. No existe información sobre los efectos causados en la salud humana por la inhalación de polvo de 2-nitrofenol o de 4-nitrofenol, sin embargo, se le puede considerar medianamente tóxico y con ciertos cuidados de manejo. Los nitrofenoles entran al medio ambiente durante su manufactura o procesamiento y aunque una parte se puede formar en el aire como resultado de la degradación de otros productos químicos, la mayor parte se deposita en el agua y en el suelo. No se conoce el tiempo necesario para que esta sustancia desaparezca químicamente en el aire sin embargo se descompone en el agua y en la superficie del suelo, pero la degradación demora mucho tiempo, más a niveles más bajos del suelo y en las aguas subterráneas por lo que requiere procesos avanzados de

oxidación (PAO) para facilitar su eliminación, en la cual se puede emplear la fotocatalisis heterogénea y homogénea.

### 1.3 Legislación Ambiental

La legislación ambiental ha tenido mayor importancia en Latinoamérica a partir de la Convención de Estocolmo de 1972 la cual promulga que a partir de las consecuencias al medio ambiente por el vertimiento de residuos tóxicos en los cuerpos de agua, se debe poner fin a la descarga tanto de sustancias tóxicas como de otras materias, así como la liberación de calor en cantidades o concentraciones que el medio no puede neutralizar para así evitar daños graves irreparables a los ecosistemas [12].

De acuerdo a la Ley de Aguas Nacionales [13]; el agua es un bien de dominio público federal estableciendo para su preservación en cantidad, calidad y sustentabilidad, su protección, mejoramiento y buen uso de acuerdo a las leyes y con base en las normas aplicadas que establezcan los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores en la industria.

La norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 [14], establece según el lugar de descarga y uso, dichos límites con valores de promedio mensual para:

- Ríos: uso en riego agrícola: grasas y acetites 15 mg/L, sólidos sedimentados 1.0 mL/L, sólidos suspendidos totales 150 mg/L, BQO5 150 mg/L, mientras que para uso público urbano: grasas y acetites 15 mg/L, sólidos sedimentados 1.0 mL/L, sólidos suspendidos totales 75 mg/L, BQO5 75 mg/L.
- Embalses naturales y artificiales: uso en riego agrícola: grasas y acetites 15 mg/L, sólidos sedimentados 1.0 mL/L, sólidos suspendidos totales 75 mg/L, BQO5 75 mg/L, mientras que para uso público urbano: grasas y acetites 15 mg/L, sólidos sedimentados 1.0 mL/L, sólidos suspendidos totales 40 mg/L, BQO5 30 mg/L.
- Suelo: uso en riego agrícola: grasas y acetites 15 mg/L.

Aunque los valores para los límites permitidos en la industria son de hace más de 20 años, las normas 001, 002 y 003 de SEMARNAT siguen vigentes a la fecha en el país hasta la emisión de alguna modificación o nueva norma; sin embargo, en 2017 fue publicado en el Diario Oficial de la Federación el proyecto de modificación de la norma 001 (PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017) que se prevé dará mejoras en la preservación del agua nacional. Basado en estos documentos oficiales se pueden presentar los siguientes valores aplicables a los límites permitidos para la industria [14][15].

Tabla 1.1 **LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES**

Fuente: CONAGUA (1997), DOF (2018)

<b>PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)</b>	<b>PROMEDIO MENSUAL</b>	<b>INSTANTÁNEO</b>
<b>Grasas y aceites</b>	50	100
<b>Sólidos sedimentados (mililitro por litro)</b>	5	10
<b>Arsénico total</b>	0.5	2
<b>Cadmio total</b>	0.5	2
<b>Cianuro total</b>	1	3
<b>Cobre total</b>	10	30
<b>Cromo hexavalente</b>	0.5	1
<b>Mercurio total</b>	0.01	0.02
<b>Níquel total</b>	4	8
<b>Plomo total</b>	1	2
<b>Zinc total</b>	6	12

Por otro lado, otros parámetros igualmente importantes como el pH, reporta valores de entre 5 a 10 unidades de pH, o para temperatura de 40°C aplicable para el uso agrícola en embalses naturales y artificiales. Para valores de fósforo total, metales pesados o nitrógeno total, en uso público urbano, ríos y embalses naturales y



artificiales, se puede consultar la Tabla 3 del documento publicado por CONAGUA de la norma 001 SEMARNAT, mientras que, para la concentración de color, conductividad eléctrica, demanda química de oxígeno, sustancias activas al azul de metileno y tóxicos orgánicos, la autoridad competente deberá establecer los valores máximos permisibles necesarios. Es por ello la necesidad de buscar alternativas eficaces para el tratamiento de las aguas residuales mediante diferentes procesos.

### 1.3.1 Tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales industriales son generadas como consecuencia de la actividad industrial que pueden contener contaminantes de diferentes naturalezas. La mayor parte de los procesos utilizan grandes cantidades de agua que al finalizar su uso debe ser tratada antes de ser vertida independientemente de si se devuelve al medio natural o si se deposita a una red de saneamiento. Cuando el agua se devuelve al medio natural, los tratamientos utilizados deben ser suficientes para que el vertido no cause algún impacto ambiental en el medio receptor o de otro modo, asegurar que la composición de las aguas residuales cumpla con todos los parámetros físicos y químicos de acuerdo a la normativa vigente para verter en una red pública de saneamiento o como otra alternativa este tipo de aguas puede también reutilizarse en los procesos [16].

De acuerdo a la contaminación que presenten estas aguas residuales varía el proceso necesario para su tratamiento que puede ser de tipo biológico (válido cuando la contaminación es biodegradable siendo un procesos económico y factible de tipo aerobio o anaerobio), de tipo físico (utilizado para el tratamiento de efluentes contaminados por la presencia de colorantes y pigmentos en el medio acuoso relacionando procesos de adsorción, filtración, intercambio iónico entre otros) y de tipo físico-químico (utilizado para tratamiento de efluentes contaminados por sustancias colorantes, tóxicas en las que se presentan técnicas como procesos de ozonación, fenton, ultrasonido, fotocátalisis entre otros) [17].

#### 1.3.1.1 *Procesos Fisicoquímicos*

Los procesos **físico-químicos** son aquellos que tienen como objetivo la eliminación de los contaminantes presentes en fase acuosa mediante la adición de reactivos consiguiendo un efluente con la calidad requerida para su vertido. En general y en términos para el medio ambiente se debe considerar técnicas de concentración, debido a que hay contaminantes que no se destruyen, sino que su estado físico se modifica, implicando su insolubilidad lo que indica su difícil remoción del medio acuoso [18], para estos fines existen técnicas de oxidación avanzada que combinan estos procesos para lograr la remoción de los contaminantes.

#### 1.3.1.2 *Procesos de Oxidación Avanzada (POA)*

Los POA se basan en procesos **físico-químicos** capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, involucra la formación de radicales hidroxilos altamente oxidantes, quienes contribuyen en la mineralización total de los compuestos contaminantes presentes en los efluentes industriales. Esta generación de radicales se realiza a partir de oxígeno, agua oxigenada y catalizadores soportados por lo tanto, los subproductos de reacción serán únicamente agua y dióxido de carbono [19], [20].

Los radicales hidroxilos poseen alta efectividad para la oxidación de materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura y debido a su alta reactividad es posible eliminar incluso compuestos inorgánicos logrando una reducción de DQO, COT y toxicidad en aguas residuales tratadas. La generación de radicales hidroxilos se puede acelerar mediante la combinación de algunos agentes oxidantes como ozono, peróxido de hidrógeno, radiación UV, sales de hierro y catalizadores como dióxido de titanio [20].

**Tabla 1.2** Ventajas de los Procesos de Oxidación Avanzada

Fuente Garcés L., 2004 y Monge, 2018

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"><li>• Cambia de fase al contaminante; lo transforma químicamente hasta su posible mineralización completa (destrucción).</li><li>• Capacidad potencial para profunda mineralización de contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos.</li><li>• Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes, medicamentos y oxidantes residuales.</li><li>• Los reactivos utilizados como oxidantes son generalmente sustancias que se descomponen durante el proceso.</li><li>• Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (como plaguicida ppb)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Elevado coste (principalmente al ozono y radiación UV).</li><li>• Pueden formar subproductos de reacciones indeseables.</li><li>• Tiempo de reacción elevados en algunos procesos.</li><li>• Costos de inversión y operación pueden ser elevados.</li><li>• Mano de obra especializada.</li></ul>

Entre los procesos se encuentran los procesos no fotoquímicos y los procesos fotoquímicos y entre los más utilizados de este último se encuentra la fotocatalisis tanto homogénea como heterogénea, que consiste en la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador.

## 1.4 Catálisis

La catálisis es un proceso que acelera las reacciones químicas, debido a moléculas llamadas catalizadores proporcionando formas de llegar a los productos, pero con menos energía. La catálisis dependiendo del tipo de catalizador se puede clasificar por su forma química y física en [21]:

### ❖ Química

Enzimática: Catalizadores que utilizan nuestras células, en su mayoría proteínas.

Organocatalizadora: Aquella que no tiene presencia alguna de un metal, muchos de ellos derivados de moléculas biológicas como la prolina o la urea.

Metálicas: Basada en catalizadores metálicos generalmente unido a pequeñas moléculas llamadas “ligandos” o usando metales puros.

### ❖ Física

Homogénea: El catalizador está presente en la misma fase que las especies que reaccionan.

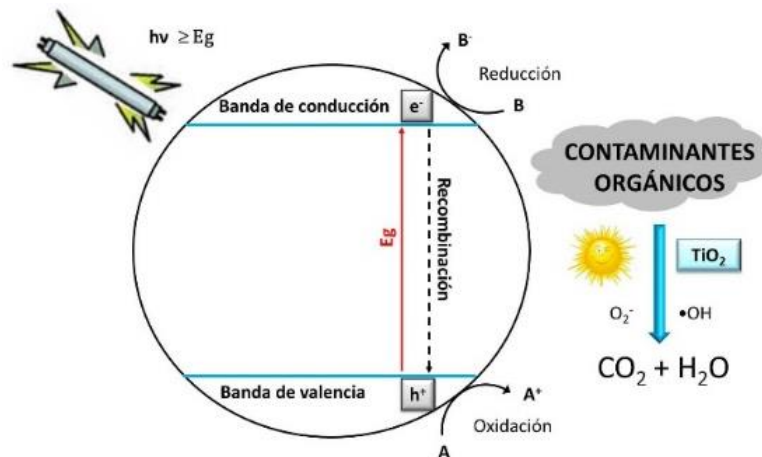
Heterogénea: El catalizador y los reactivos están en fase distinta.

### 1.4.1 Catalizador

Los catalizadores se han utilizado desde hace miles de años, donde las primeras aplicaciones sirvieron en la fabricación de vino, queso y pan, observando que era necesario agregar una pequeña cantidad del lote anterior para la fabricación del siguiente, sin embargo, hasta 1835, Berzelius relacionó esta fuerza denominándola fuerza catalítica y en 1894 Ostwald amplió la explicación de Berzelius indicando que son sustancias que aceleran la velocidad de las reacciones químicas. Por ello; un catalizador es una sustancia que afecta únicamente la velocidad de una reacción pero que al final del proceso permanece sin cambio promoviendo una ruta molecular distinta (mecanismo de reacción) sin afectar su equilibrio termodinámico [22].

### 1.4.2 Fotocatálisis heterogénea

Este tipo de catálisis tiene como característica principal que el catalizador utilizado se encuentra generalmente en estado sólido, ocurriendo la reacción en fase líquida o gaseosa. La fotocatalisis heterogénea se basa en la generación de radicales hidroxilos mediante reacciones de óxido-reducción, éstas suceden en la superficie de un fotocatalizador debido a la acción de la luz UV y la presencia de un agente oxidante como el oxígeno presente en el aire o el peróxido de hidrógeno [23]. En este mecanismo las bandas de energía más bajas ocupadas y las bandas de energía más altas no ocupadas de conductores o semiconductor están divididas por una banda de separación, cuando la energía de los fotones proveniente de la luz es mayor o igual a esta banda de separación, al incidir en la superficie del fotocatalizador provoca que los electrones de las bandas de valencia se fotoexiten y se trasladen a la banda de conducción, dejando en la banda de valencia huecos ( $h^+$ ) creando el conocido par electrón-hueco como se observa en la **Figura 1.2**.



**Figura 1.2** Proceso de fotocatalisis heterogénea.

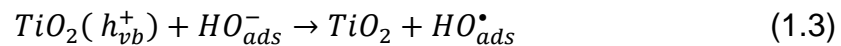
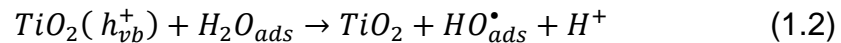
El par electrón-hueco puede recombinarse en la superficie o en gran parte de la partícula en cuestión de segundos donde la energía se disipa como calor, o pueden quedar atrapados en ciertos lugares de la superficie donde pueden reaccionar con especies donantes (D) o receptoras (A) adsorbidas o cercanas a la superficie de la partícula [19], [24].

El proceso de la fotocatalisis heterogénea es una secuencia compleja de reacciones que pueden ser expresadas por el siguiente ejemplo simplificado del dióxido de titanio:

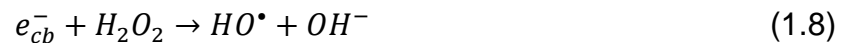
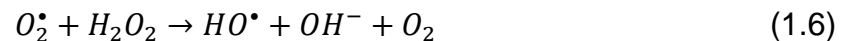
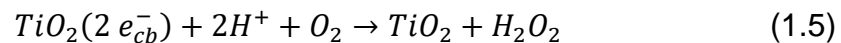
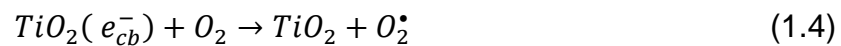
Primero, mediante radiación ( $h\nu$ ) se genera un exceso de electrones en la banda de conducción ( $e_{cb}^-$ ), así como huecos en la banda de valencia ( $h_{vb}^+$ ) (reacción 1.1)



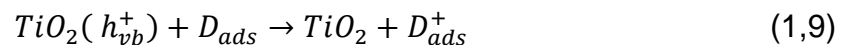
Después, en la superficie del  $TiO_2$ , los huecos reaccionan con especies adsorbidas, tanto con  $H_2O$  ( $H_2O_{ads}$ ) como con grupos  $OH^-$  ( $HO_{ads}^-$ ) para la formación de radicales hidroxilo ( $HO_{ads}^\bullet$ ) e iones hidrogeno ( $H^+$ ) (reacciones 2 y 3)



Por otro lado, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular formando radicales superóxido ( $O_2^\bullet$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) (reacciones 4 y 5) quienes a su vez generan más radicales hidroxilos (reacciones 6, 7 y 8).



Finalmente, el radical hidroxilo provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas (especies donantes  $D_{ads}$ ) (reacción 9).



Las características y aplicaciones principales de la fotocatalisis heterogénea son:

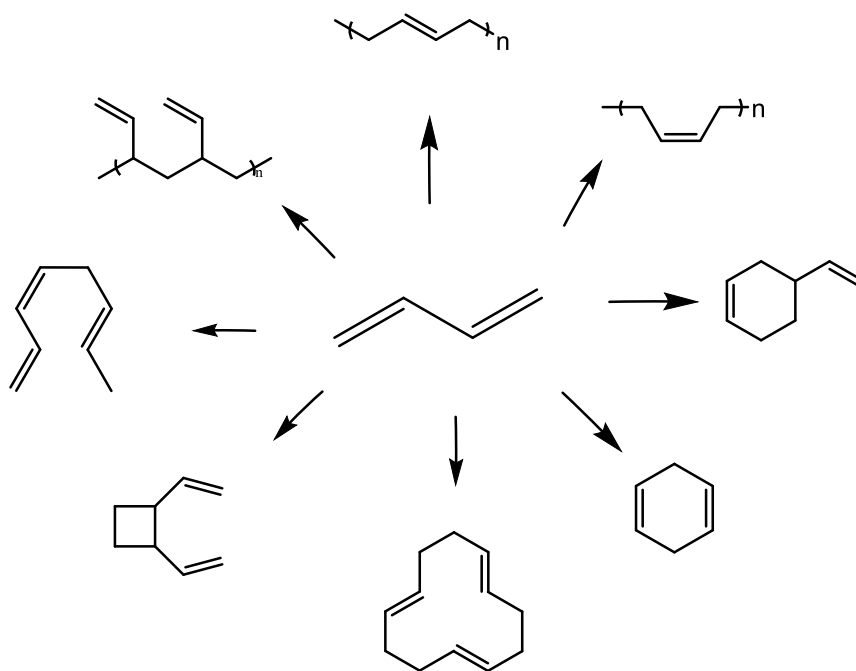
- Los contaminantes y otras sustancias orgánicas se degradan por completo en  $CO_2$
- El proceso se lleva a cabo a condiciones ambientales
- Tiene escasa o nula selectividad permitiendo tratar hasta a contaminantes no biodegradables presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos
- El catalizador puede ser soportado en varias matrices inertes como vidrios, polímeros, nanotubos de carbono u óxidos de grafeno.
- El catalizador empleado es barato, no tóxico y reutilizable [25], [26]

#### 1.4.3 Fotocatálisis homogénea

La fotocatalisis homogénea por definición se refiere al sistema catalítico en el cual los sustratos para la reacción y los componentes catalíticos se encuentran en la misma fase (generalmente en disolución) en donde se disuelven los reactivos y el catalizador y al cabo de determinado tiempo se obtiene una disolución de productos y catalizador intacto. Este tipo de catálisis es eficaz debido a que se asegura el contacto entre el catalizador y las sustancias químicas, además de que las moléculas en disolución se mueven libremente, sin embargo, al momento de separar del catalizador presenta problemas [27]. Algunos ejemplos de este sistema catalítico son:

- Catálisis general de ácidos y bases
- Ácidos de Lewis como catalizadores
- Catálisis orgánica
- Complejos de porfirina
- Procesos enzimáticos
- Complejos de coordinación

En la catálisis homogénea por complejos metálicos, los efectos de los ligandos son extremadamente importantes. Un metal puede dar varios productos (**Figura 1.3**) desde un solo sustrato simple por el cambio de los ligandos alrededor del centro del metal como se muestra a continuación [28].



**Figura 1.3.** Efectos de ligandos en la reacción del butadieno.

#### 1.4.4 Fotocatalizadores comunes

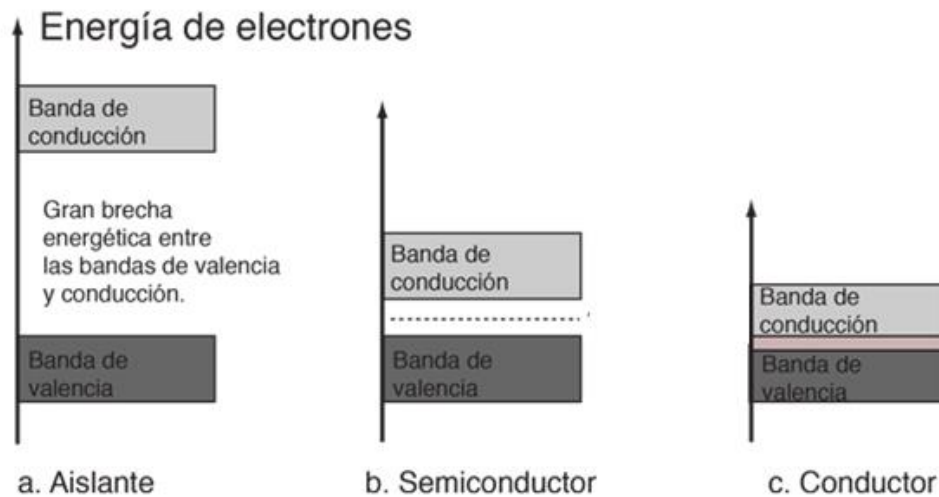
Los fotocatalizadores han sido estudiados desde hace pocos años, es por ello que debido a sus características los conductores y semiconductores que se encuentran entre los más comunes son:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ ,  $WO_3$ ,  $ZnS$  y óxidos de hierro y metales como el cobre, plata u **oro**, quienes pueden excitarse con luz de no muy alta energía, como lo indica la conocida **Teoría de bandas**, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre [29].

##### 1.4.4.1 Teoría de bandas de sólidos

La energía necesaria que se requiere para excitar un electrón hasta un estado en la banda de conducción es conocida como “band gap”, siendo la distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción. El nivel de energía más bajo es la banda de valencia, por lo que la presencia de una brecha entre este nivel y la banda de conducción de energía más alta requiere de introducir energía para que los electrones se liberen. El tamaño y la existencia de esta brecha permite visualizar la diferencia entre conductores, semiconductores y aislantes [30].



La existencia de electrones en la banda de conducción es crucial para el proceso de conducción, mientras que en los aislantes estas bandas (valencia y conducción) están separadas por un gran brecha, en los conductores como los metales la banda de valencia se superpone con la banda de conducción y en los semiconductores esta banda es suficientemente pequeña entre la banda de valencia y la de conducción de modo que los electrones pueden saltarla por calor u otra clase de excitación [31]. En la siguiente imagen se ejemplifica el tamaño de la brecha energética de distintos materiales, encontrándose las nanopartículas metálicas en los conductores.



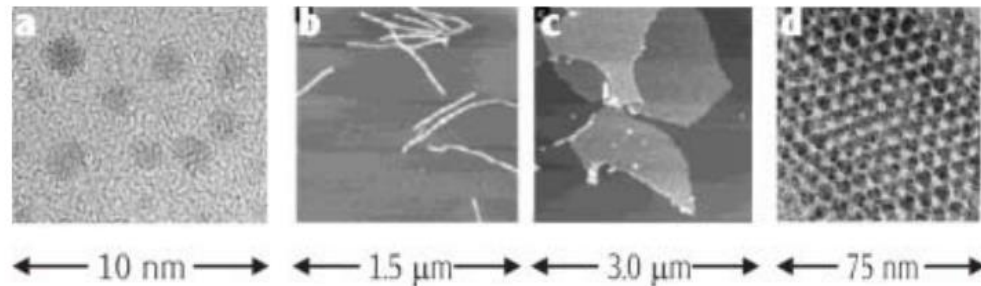
**Figura 1.4** Bandas de energía entre diferentes tipos de sólidos

### 1.5 Nanomateriales. Nanopartículas

Los nanomateriales son aquellos que poseen por lo menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nanómetros, estos materiales representan una transición entre moléculas y átomos, y un material con dimensiones volumétricas. Los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones encontradas en el régimen nanométrico se pueden clasificar en cuatro tipos (**Figura 1.5**):

- a) Materiales de dimensión cero: Las tres dimensiones se encuentran en este régimen y corresponde a las nanopartículas.

- b) De una dimensión (conserva una dimensión en el régimen) teniendo una longitud variable por ejemplo los nanoalambres o nanotubos.
- c) De dos dimensiones con áreas de tamaño definido, donde mantiene su espesor definido en este régimen siendo el caso de las películas delgadas.
- d) De tres dimensiones, donde los sólidos tridimensionales están formados por unidades nanométricas[32].



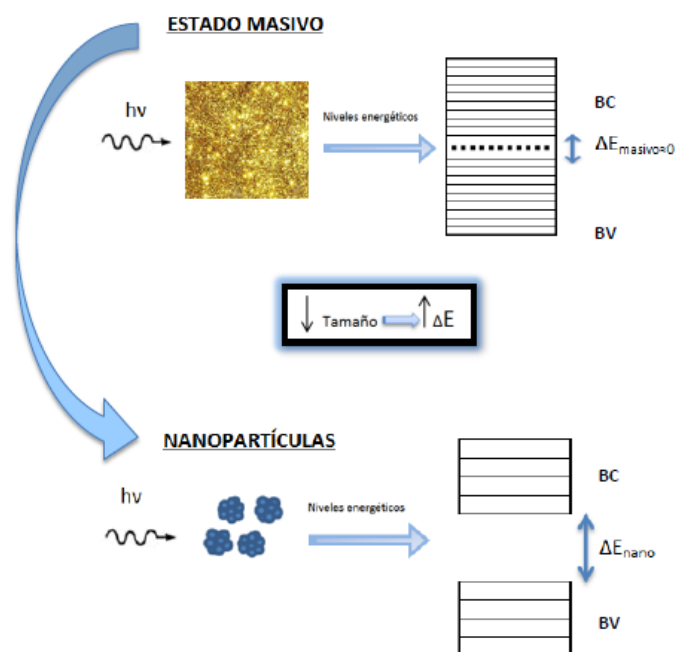
**Figura 1.5.** Clasificación de nanomateriales. A) 0D nanopartículas de oro, b) 1D fibras poliméricas, c) 2D películas poliméricas, d) 3D super red obtenida por autoensamblaje de AuNP's. Fuente: Wing 2006

En los nanomateriales por su tamaño reducido sus propiedades se ven modificadas; las nanopartículas metálicas particularmente, exhiben propiedades que pueden ser diferentes de las propiedades de átomos y moléculas y las del material macroscópico y pueden ser relacionadas con la gran energía superficial y un mayor número de átomos superficiales, a medida que la dimensión de las partículas se reduce, especialmente entre 1 a 10 nm, los efectos de tamaño y de superficie son más notorios (cuánto más pequeña es una partícula, la fracción de átomos en la superficie aumenta), debido a esto, las nanopartículas metálicas tiene diversas aplicaciones, entre ellas se encuentra su uso en electrodos (baterías /celdas de combustible), administración de fármacos basada en nanopartículas, electrónica, sensores, catalizadores, entre otras [2].

### 1.5.1 Nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro (*AuNP's*) son unos de los coloides de metal más estudiados por sus propiedades a nano escala en comparación con el oro masivo, esto se debe a que los electrones de la banda de conducción, en el oro masivo, se

encuentran deslocalizados, es decir, no están confinados dado que los niveles energéticos están cercanos entre sí, teniendo la capacidad de absorber radiación electromagnética en múltiples rangos de energía; sin embargo, cuando la partícula es nanométrica, donde los electrones sufren un confinamiento cuántico, la longitud de onda asociada es del mismo orden al tamaño de la partícula, como consecuencia el salto energético entre los estados energéticos consecutivos aumentan hasta un punto crítico (**Figura 1.6**) [33], esto quiere decir que entre más pequeño sea el espacio en el que los electrones están en movimiento, más grande será la separación energética entre las energías permitidas de los diferentes tipos de movimiento debido al confinamiento cuántico [34].



**Figura 1.6** Representación del salto energético en oro masivo y nanopartículas. Fuente

Debido al confinamiento de estas partículas, cuando la luz incide sobre la nanopartícula de oro, el campo eléctrico de la radiación excita los electrones de conducción haciendo que se desplacen respecto al núcleo creando un dipolo en el que la fuerza restauradora de equilibrio será una fuerza de tipo Coulombiana entre los electrones y los núcleos, por lo que los electrones comenzaran a oscilar respecto

al campo eléctrico de la luz produciendo lo que se conoce como resonancia de plasmón superficial (por sus siglas en inglés SPR “*Surface Plasmon Resonance*”) [35], a causa de esto se genera una absorción de energía por la superficie de la nanopartícula dando lugar a una banda de absorción conocida como banda plasmónica, donde su posición y anchura dependerá en gran medida de parámetros como el índice de refracción del disolvente, y el tamaño y la morfología de la partícula [36], [37]

Conocido esto, las nanopartículas pueden ser producidas en distintos tamaños y formas y pueden ser fácilmente funcionalizadas con un amplio abanico de ligando como anticuerpos, polímeros, sondas de diagnóstico, fármacos, material orgánico entre otros. La preparación de estas nanopartículas con tamaño controlado se ha podido lograr mediante diferentes metodologías en las que se incluye el uso de agentes reductores y, el más usado, estabilización por alcanotioles [38].

Las nanopartículas de oro presentan una gran actividad química, principalmente en reacciones de oxidación, y debido a que presentan propiedades fototérmicas pueden ser activadas en presencia de luz láser desprendiendo así calor. Las partículas con por lo menos una dimensión menor a 100 nm, en la actualidad presentan una gran investigación científica debido a su amplia y potencial aplicación en campos biomédicos, ópticos y electrónicos, con especial interés se encuentran las nanopartículas de oro con tamaños inferiores a 10 nm quienes presentan una gran actividad química principalmente en reacciones de oxidación, siendo eficaces para eliminar contaminantes orgánicos difíciles de degradar [39].

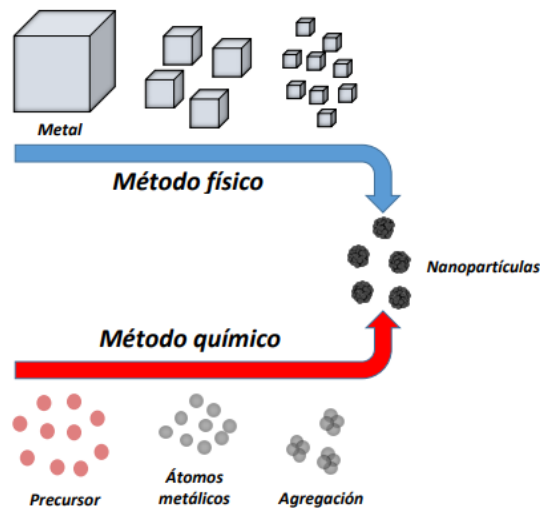
Uno de los métodos para una preparación estable y una buena dispersión de las nanopartículas de metal es el empleo de líquidos iónicos, surfactantes, ligandos orgánicos, microemulsiones o polímeros como estabilizadores, los cuales generan repulsión electrostática o un obstáculo estérico de fuerza repulsiva entre las nanopartículas previniendo así su aglomeración [40].

### 1.5.2 Síntesis de nanopartículas

Debido a que las nanopartículas de oro son coloides, estas son inestables y exhiben una tendencia a aglomerarse, por lo que deben ser estabilizadas para conservar el coloide, con el fin de que esto suceda se utiliza un agente estabilizante el cual origina una fuerza de repulsión contrarrestando las fuerzas de Van der Waals que atraen dos partículas distintas cortas, esa estabilización como anteriormente se mencionó puede ser por efectos electrostáticos (causado por compuestos iónicos disueltos en solución) por impedimento estérico (adsorción de moléculas, ya sean polímeros, oligómeros o dendrímeros, o coordinación de ligandos sobre la superficie de las partículas) o por una combinación de ambas [2].

Para el método de síntesis de las AuNP's existen dos formas principales (**Figura 1.7**); (1) método físico, consiste en la subdivisión mecánica del metal y (2) método químico, consiste en la nucleación y crecimiento de las partículas a partir de los átomos metálicos; este segundo método tiene como ventajas el control de tamaño y reproducibilidad. Las formas de síntesis más comunes son:

- Reducción química de una sal metálica. Reducción química de sales de metales con agentes reductores en presencia de estabilizantes.
- Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica. Descomposición de compuestos organometálicos dando lugar al elemento cerivalente protegidas por un estabilizante.
- Síntesis por deposición química de vapor. Evaporación de precursores metálicos y reacción posterior o descomposición para dar lugar a los coloides metálicos sobre un sustrato, entre otras más[2].



**Figura 1.7.** Métodos de síntesis de nanopartículas de oro.

Uno de los métodos químicos más utilizados para esta síntesis basado en la reducción química de una sal metálica es el descrito por Sakai, T. y Alexandridis, P. (2004)[41]; esta reacción se lleva a cabo en 3 pasos, 1) Reducción de los iones de metal facilitados por la solución del copolímero, 2) Absorción del copolímero en el oro agrupado y reducción de los iones de metal en la superficie de este grupo, y 3) Crecimiento de las partículas de oro y estabilización por el copolímero.

### 1.6 Copolímeros

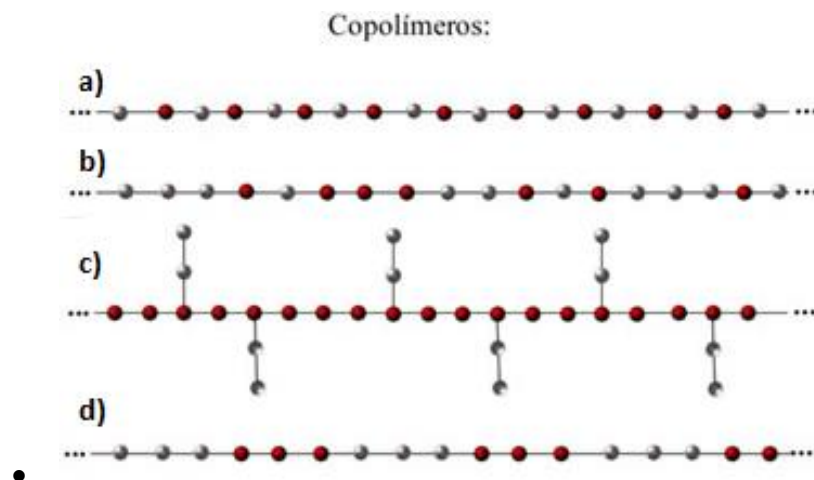
Los polímeros son la clase de estabilizadores más usados. Estos proveen grandes ventajas sobre las moléculas pequeñas para las nanopartículas; consisten de un largo número de unidades repetitivas proveyendo multifuncionalidad en una sola molécula, mejorando su efecto estabilizador. Además, los polímeros pueden ser preparados con diferentes arquitecturas para las nanopartículas, un confinamiento específico, efectos en la separación y constituye buenas propiedades intrínsecas poliméricas [3].

Los copolímeros se denominan como un polímero que contiene más de un tipo de unidad repetitiva donde uno de los casos más simples son los polímeros sintéticos con dos unidades repetitivas (A y B) presentes en un copolímero. Sin embargo, se

presentan diversos tipos en función de cómo las unidades están dispuestas a lo largo de la cadena (**Figura 1.8**) [42].

### 1.6.1 Tipos de copolímeros

- Copolímeros alternados: Son unidades (A y B) regulares alternadas a lo largo de la cadena
- Copolímeros al azar: Unidades estructurales encontradas a lo largo de la cadena de forma desordenada.
- Copolímeros de injerto: Estos están constituidos por macromoléculas con uno o más tipos de bloques conectados a una cadena principal formando cadenas laterales las cuales tienen características constitutivas o de configuración diferente a la cadena principal
- Copolímeros de bloque: Son sustancias formadas por macromoléculas constituidas por bloques dispuestos en una secuencia regular, un bloque será la porción de la macromolécula que comprende varias unidades constitutivas con al menos una característica que no esté presente en la porción adyacente[43].

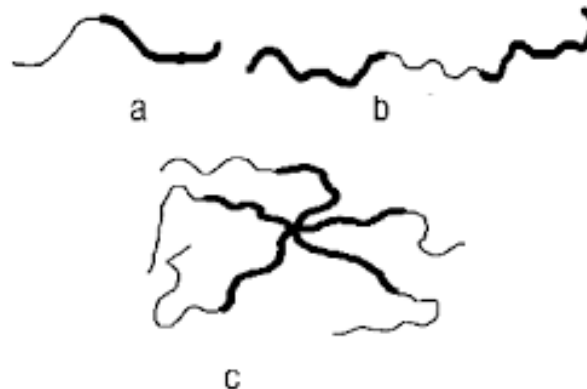


**Figura 1.8** Tipos de copolímeros. a) Alternado, b) Al azar, c) De injerto y d) De bloque

### 1.6.2 Copolímeros en bloque (Tribloque)

Los copolímeros de bloque son aquellas sustancias formadas por macromoléculas e integradas por bloques en una secuencia lineal, entre ellos destacan los copolímeros anfifílicos, consisten en macromoléculas formadas por bloques hidrofílicos y lipofílicos o hidrofóbicos teniendo grandes propiedades tensoactivas, forman asociaciones como micelas o estructura líquido cristalinas actuando como transporte de principios activos [43], [44].

Existen copolímeros formados por dos o tres bloques a los que suelen simbolizarse por AB y ABA o BAB donde A y B son los bloques poliméricos; también es posible los copolímeros en bloque constituidos por la repetición de unidades formadas por bloques  $(AB)_n$  y por la incorporación a un polímero de dos bloques de una tercera cadena o los copolímeros de bloque llamados estrella que contienen un punto de ramificación del cual emanan cadenas lineales como se observa en la **Figura 1.9**.



**Figura 1.9.** Ejemplos de formas de copolímero de bloque a) Dibloque, b) Tribloque y c) De estrella

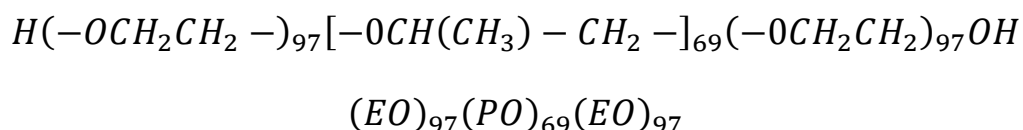
Un copolímero tribloque de la forma ABA contiene dos partes o bloques hidrofílicos y uno hidrofóbico, donde en una solución acuosa, puede auto ensamblarse en el núcleo de las estructuras micelares por la parte hidrofóbica, mientras que las partes hidrofílicas quedan expuestas. El polímero en solución sufre una transformación cuando es estimulado por un entorno externo como la temperatura, pH, luz, etc. mientras que las partes externas (hidrofílicas) se llegan a alargar o contraer [45].



Entre los polímeros comerciales usados para la síntesis de nanopartículas de oro se encuentra el Pluronic F-127, Pluronic L-64 y el Pluronic P-103

### 1.6.3 Pluronic F-127

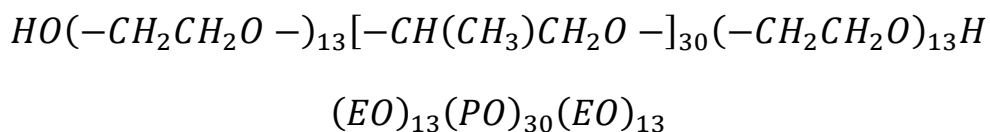
El Pluronic F-127 (PEO-PPO-PEO) es un polímero con 194 unidades de óxido de etileno (PEO) respecto a 69 unidades de óxido de propileno (PPO) (**Figura 1.10**), es un polímero no iónico con una concentración crítica micelar (cmc) de 950-1000 ppm (~25°C) [46], el polímero F-127 tiene muchas aplicaciones farmacéuticas y un peso molecular de 12500 g/mol, con una relación 2:1 de PEO:PPO, siendo uno de los polímero más utilizados, de acuerdo al SGA (Sistema Global Armonizado) no es una sustancia peligrosa, sin embargo puede causar irritación en contacto con los ojos, piel y/o al tracto respiratorio.



**Figura 1.10.** Formula de Pluronic F-127

### 1.6.4 Pluronic L-64

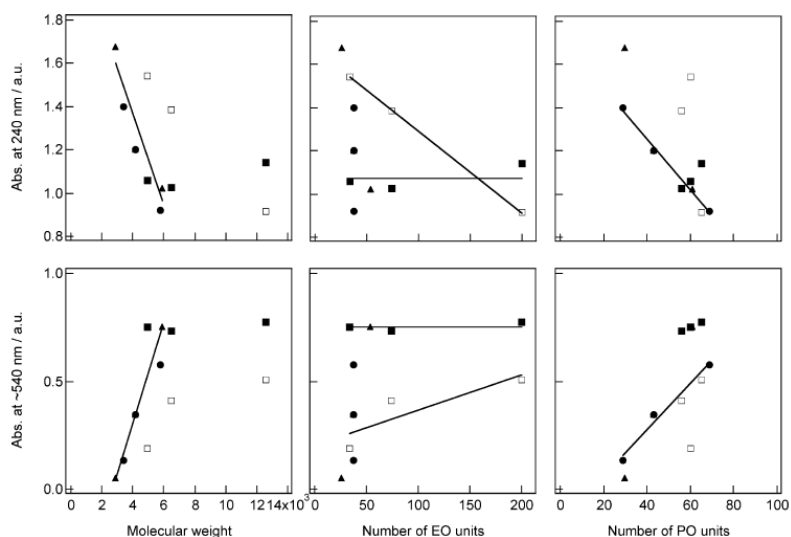
El Pluronic L-64 (PEO-PPO-PEO) consiste de 26 unidades de óxido de etileno (PEO) respecto de 30 unidades de óxido de propileno (PPO) (**Figura 1.11**), siendo un copolímero de bloque difuncional terminando en grupos hidroxilo primarios, es un tensoactivo no iónico y relativamente no tóxico [47].



**Figura 1.11.** Formula de Pluronic L-64

## 1.7 Estado del arte: Antecedentes

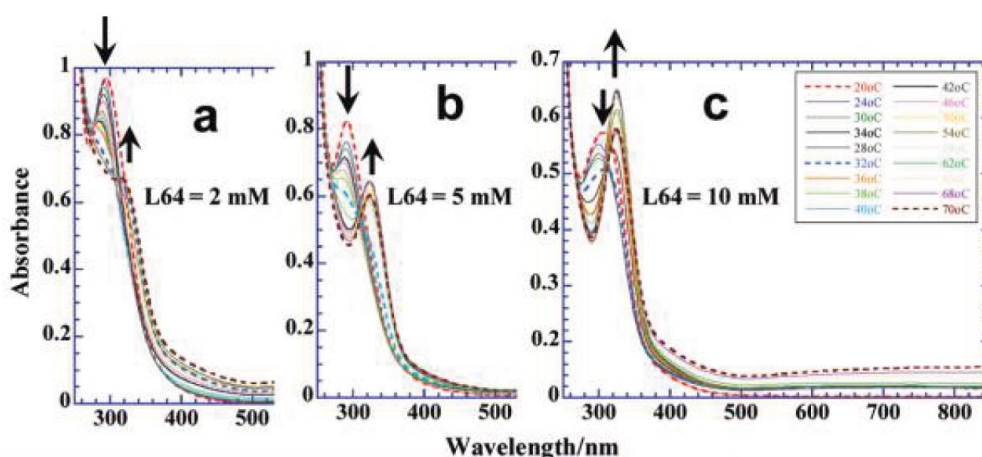
En 2004 Sakai y Alexandridis [41], realizaron un estudio comparativo de la síntesis de AuNP's utilizando diferentes copolímeros de bloque, entre ellos se presenta el Pluronic L64, F127 y P103. Observaron que en las soluciones en donde se emplea Pluronic F127 y P103, la absorbancia a 240 nm decrece conforme incrementa la concentración del polímero, lo que implica la formación de nanopartículas obteniendo tamaños de 11.3 nm y 8.3 nm respectivamente. Mediante este estudio observaron la importancia de las características del polímero respecto a su peso molecular, y el porcentaje de unidades PPO y PEO contenidos, concluyendo que la actividad en la reacción aumenta con el incremento en el peso molecular y la longitud y/o concentración del bloque PEO (**Figura 1.12**), por lo tanto, las unidades PPO no contribuyen directamente en la reducción de los iones del metal, pero ayudan a mejorar la reactividad de los bloques PEO con los iones del metal.



**Figura 1.12** Absorbancias a 240 y 540 nm a 2 horas de la mezcla de reacción ( $AuCl_4^-$  y la solución del polímero a 5 mM respecto a peso molecular, número de unidades EO y PO.

(▲) Pluronic L64, P84 y P104 con 40% PEO; (■) Pluronic P103, P105 Y F127 con bloques PPO y peso molecular ~3500 g/mol; (●) Pluronic P65, P84 Y 0123 con bloques PEO y peso molecular ~1700 g/mol y (□) Pluronic P103, P105 Y F127 con una concentración 1 mM de polímero agregado[41].

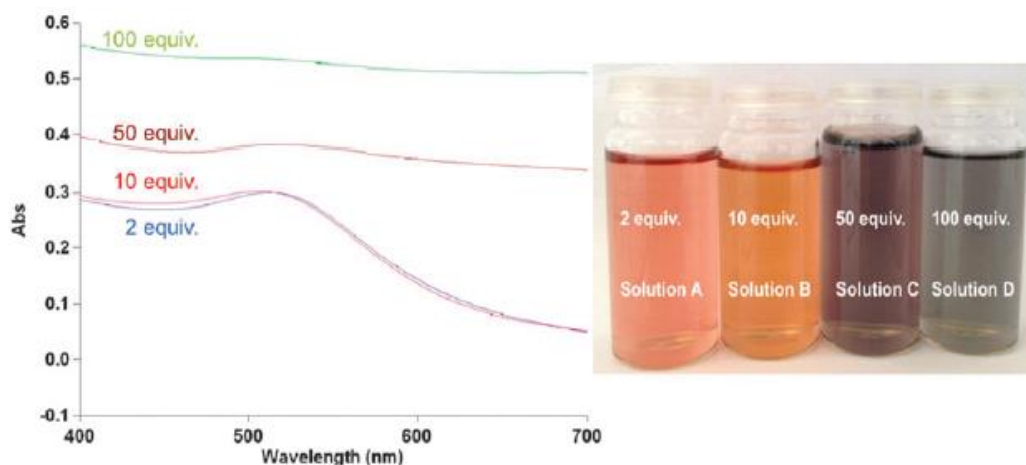
En 2011 Khullar et al.[48], realizaron la reducción de iones  $AuCl_4^-$  con una variación de temperatura de 20°C a 70°C utilizando copolímeros de bloque (L31, L64 y P123). Para el caso de la reducción con Pluronic L64 la formación de AuNP's comienza después de iniciada la reacción, la mayor diferencia en la reducción mediante este polímero ocurre en la variación de la banda de transferencia de carga del ligando al metal (LMCT), la banda en 290 nm decrece con la temperatura, mientras que una banda aparece en 320 nm, esta transición demuestra un complejo LMCT más estable en 320 nm causado por un fuerte potencial de reducción (**Figura 1.13**); es decir, la reestructuración induce a más cavidades superficiales en la corona teniendo un potencial de reducción más fuerte que el anterior generando un complejo LMCT más estable a 320 nm, la variación de intensidad en este complejo es importante porque afecta la síntesis de AuNP's ya que la formación del complejo es el paso determinante de la velocidad en el proceso de reducción. Con ello concluyen que la reducción de  $AuCl_4^-$  es controlado por los conjuntos micelares (pre agregados, micelas y sus agrupaciones) y en especial, las cavidades superficiales que cubren la interfaz de la solución micelar.



**Figura 1.13.** Espectro de formación de una segunda banda LMCT con diferentes cantidades de polímero y variación en la temperatura.

En 2014 Deraedt et al.[49], realizaron un estudio de la efectividad de nanopartículas de oro sintetizadas con borohidruro de sodio como reductor a condiciones ambientes bajo  $N_2$  y utilizando una relación de  $NaBH_4$  (2,10,50 y 100) por

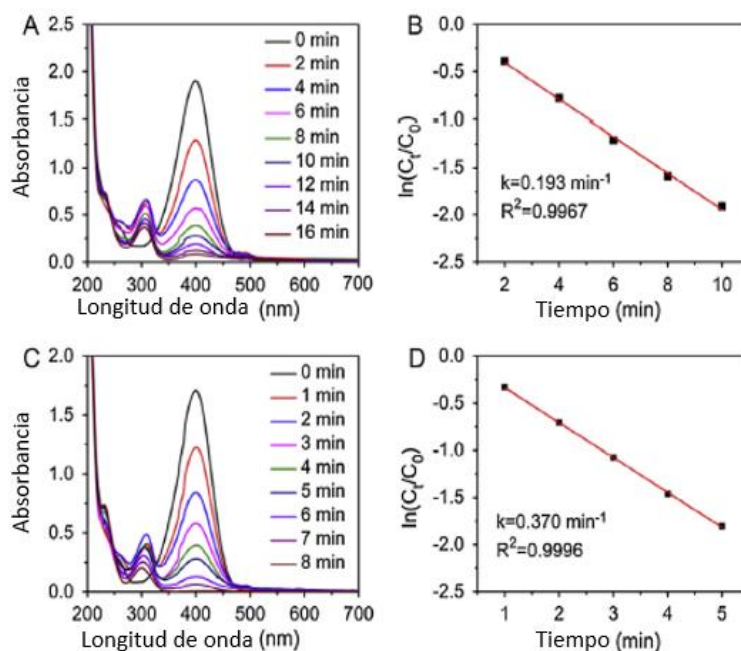
equivalentes de átomos de oro. Mediante este estudio mostraron que las partículas fueron estables por al menos un mes sin la necesidad de agregar algún aditivo. En las soluciones obtenidas observaron un color característico de cada prueba (**Figura 1.14**); color rosa-rojo con una banda de superficie plasmonica (SPB) en 515 nm con un tamaño promedio de partícula de 5.5 nm, color naranja con SPB en 505 nm y un tamaño de 3.2 nm, y otras 2 soluciones más de color púrpura y gris las cuales no presentaban SPB indicando aglomeración. La estabilización de estas partículas la indicaron en tres pasos, 1) hidrolisis lenta del exceso de  $\text{NaBH}_4$  a  $\text{NaB(OH)}_4$  que es catalizado débilmente por las AuNP's, 2) enlaces covalente fuertes de Au-H y/o la formación de enlaces Au-BH<sub>4</sub> con el núcleo de la AuNP y 3) la presencia de Cl<sup>-</sup> cerca del núcleo de la AuNP. Finalmente probaron la eficiencia catalítica de AuNP's en la degradación del 4-NP donde obtuvieron una mayor eficiencia con las partículas de menor tamaño (solución naranja) y realizando una segunda prueba días después de la síntesis de las AuNP's concluyeron que estas, además de ser estables por al menos un mes, siguen siendo activas catalíticamente por un gran tiempo.



**Figura 1.14** Espectro de absorción de AuNP's y colores característicos de cada solución

La actividad catalítica de AuNP's fue mostrada en 2015 Dai et al.[40], donde utilizaron un polímero tribloque para la síntesis de nanopartículas, el poli (etilenglicol)-b-lineal-polietilenimina-b-poli(ecaprolacton) [PEG-PIE-PCL] con forma ABC comparándolo con su similar dibloque PEG-PIE (AB), para la cantidad usada

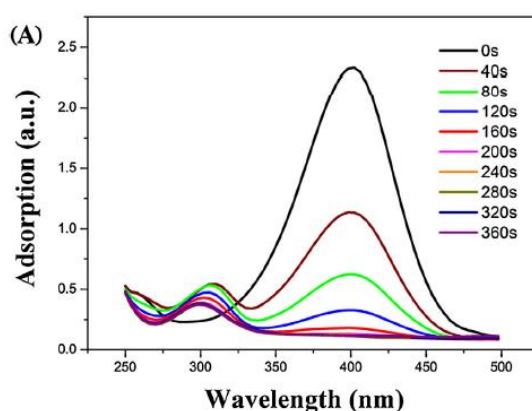
de este polímero se basaron en la relación de los átomos de nitrógenos respecto a los átomos de oro con un intervalo de 0.25 a 10. En la **Figura 1.15** se muestra el espectro de absorción del 4- nitrofenol (4-NP), utilizando el polímero de forma AB (inciso A) con su gráfica de regresión lineal (inciso B), y el polímero en forma **ABC** (inciso C) con su respectiva grafica de regresión lineal (inciso D); finalmente se observó que la eficiencia catalítica es mejor con el polímero de forma **ABC** con un tiempo de absorción de 8 minutos y con una velocidad de reacción (k) de  $0.370 \text{ min}^{-1}$  siendo más alta en comparación al AB con una absorción en 16 minutos.



**Figura 1.15** Espectro de absorción para la reducción del 4-NP con el polímero de la forma AB (inciso A y B) y forma ABC (inciso C y D)

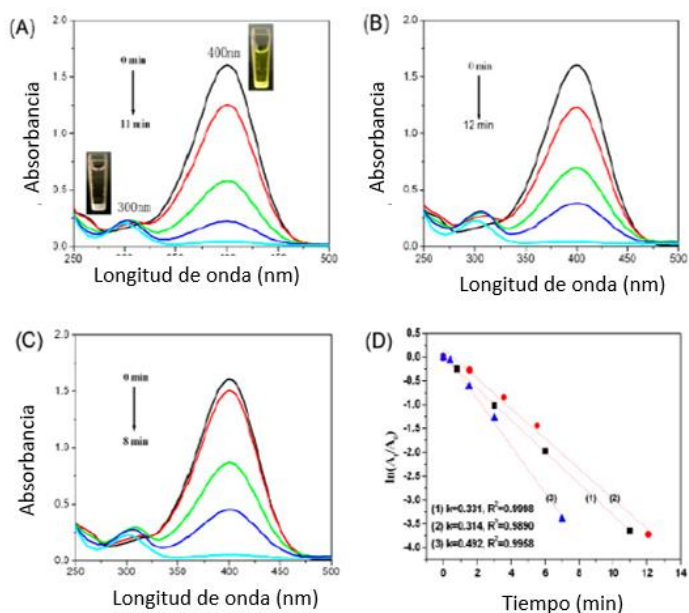
Otro de los contaminantes más difícil de remover es el 4-NP, por ello en 2016 Yan et al.[50], realizaron la síntesis de AuNP's utilizando polietilenglicol (PEG) como agente reductor y nanocristales de celulosa (CNC's) como soporte, esta síntesis la realizaron a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por una hora probando su actividad catalítica en la degradación del 4-NP. Realizaron varias pruebas variando la concentración de CNC's, PEG y  $\text{HAuCl}_4$  mediante las cuales pudieron deducir que el tamaño de la partícula de oro

decrece conforme incrementa la concentración del agente reductor, el soporte y la sal de oro obteniendo así un 87% y 58% de partículas menores a 10 nm y 5 nm respectivamente; de mismo modo, indican que al aumentar la temperatura el tamaño de partícula también disminuye. Para la degradación catalítica utilizaron el sistema CNC-AuNPs en una solución de 4-NP con  $NaBH_4$  monitoreando el efecto mediante el espectro de UV-Vis (**Figura 1.16**) donde observaron un 92.4% de degradación en menos de 4 minutos comprobando así una mayor actividad catalítica con el sistema CNC-AuNP's



**Figura 1.16** Espectro UV-Vis para la degradación de 4-NP monitoreada a diferentes tiempos de reacción

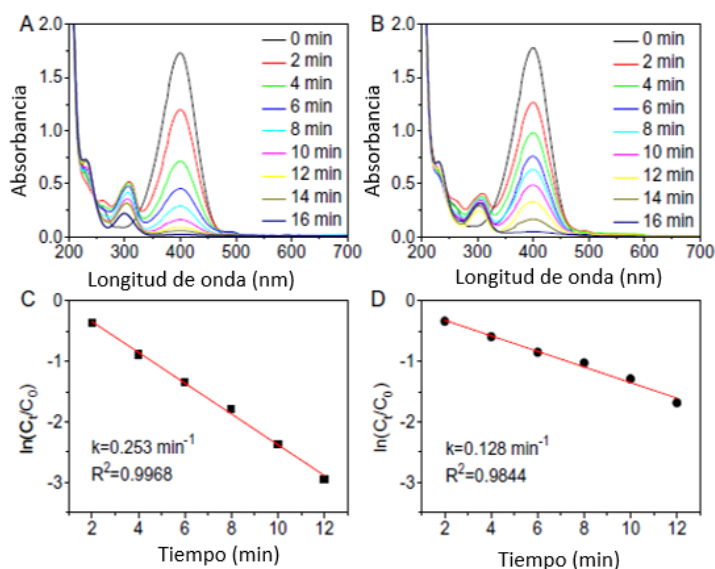
Por otro lado, en 2017, Zhao et al.[51], utilizaron polímeros ecológicos para la síntesis de nanopartículas de oro como alginato de sodio siendo un polisacárido de algas marinas, para este experimento variaron la temperatura y la concentración de  $HAuCl_4$  para la formación de las AuNP's probándolas en la reducción del 4-nitrofenol concluyendo que a mayor temperatura más fácil la formación de nanopartículas, mediante la **Figura 1.17** mostraron la reducción del 4-NP midiendo su espectro de absorción utilizando concentración de 0.25 mM (inciso A), 1 mM (inciso B) y 3.5 mM (inciso C) en oro midiendo su tiempo de reacción y a su vez comparando la velocidad de reacción con las concentraciones usadas (inciso D), se deduce que con una mayor concentración de oro el tiempo de reducción es menor con 8 minutos y con una velocidad de reacción (k) de 0.452.



**Figura 1.17** Espectro de absorción para la reducción del 4-NP con diferentes concentraciones del HAuCl<sub>4</sub>, 0.25 (a) 1 (b) y 3.5 (c) mM y regresión lineal de sus velocidades de reacción (d).

En 2017, nuevamente Dai et al. [52], investigaron la síntesis de nanopartículas de oro mediante un copolímero tribloque comercial (poly(ethylene oxide-b-2-vinyl pyridine-b-styrene (PEO-b-P2PVP-b-PS)) de la forma ABC donde A es el compuesto PEO, B es P2PVP y C es PS; al compararlo con sus similares en forma AB y AC midieron la eficiencia catalítica sobre la reducción del 4 nitrofenol. La concentración del polímero usada se basó en la relación de átomos de hidrogeno en el polímero respecto a los átomos de oro en 0.25, 1, 5 y 10, a 10 respectivamente y aunque a grandes concentraciones de polímero lograron reducir los iones de oro, la velocidad de reacción era baja, por lo que al agregar  $NaBH_4$  notaron rápidamente el cambio en el color de la solución indicando la formación de las AuNP, finalmente notaron que el polímero de forma AB a bajas concentraciones y ABC en todas las concentraciones estabilizaron mejor las AuNP en comparación con la forma AC en cualquier concentración, indicando que los átomos de nitrógeno son indispensables para la estabilización de las nanopartículas. En la **Figura 1.18** se muestra la efectividad de las nanopartículas en la degradación del 4-NP mediante la medición

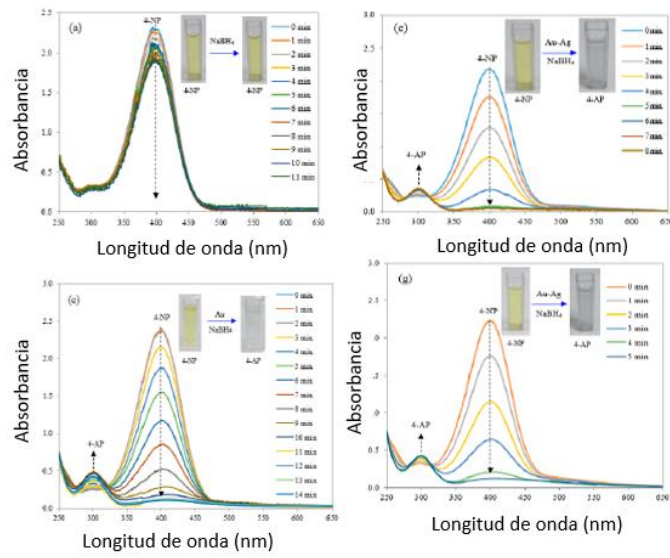
del espectro de absorción utilizando el polímero con forma ABC (inciso A) y el polímero de forma AB (inciso B) y mediante sus graficas de regresión lineal (C y D respectivamente) se observa que se tiene una mayor velocidad de reacción de  $0.253 \text{ min}^{-1}$  y con un tiempo de degradación de 16 minutos para ambos casos.



**Figura 1.18** Espectro de absorción para la reducción del 4-NP con el polímero de la forma ABC (A Y C) y forma AB (B Y D)

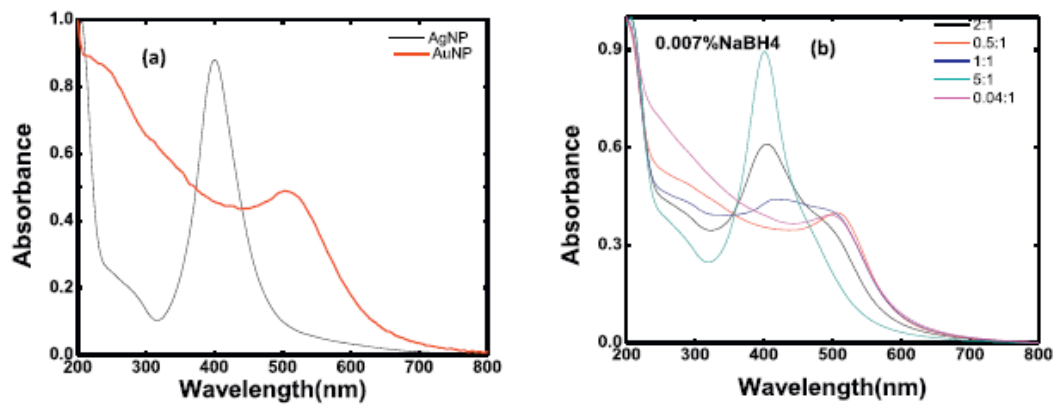
Las partículas bimetálicas han demostrado también una buena efectividad catalítica, por ello en 2018 Berahim et al.[53], utilizaron una síntesis de nanopartículas bimetálicas de oro-plata para la reducción del 4-nitrofenol utilizando la técnica coloidal de semilla; primero realizaron la síntesis de AuNP y después las cubrieron con citrato de sodio y nitrato de plata obteniendo las partículas bimetálicas, para su comparación variaron el volumen del nitrato de plata, mediante los espectros de absorción mostrados en la **Figura 1.19** pudieron obtener sus resultados observando que la reducción catalítica del 4-nitrofenol es más efectiva utilizando el sistema Au-Ag a un volumen de 5ml con un tiempo de degradación de 8 minutos en comparación al Au-Ag a 2ml con 5 minutos para su degradación o solo AuNP.





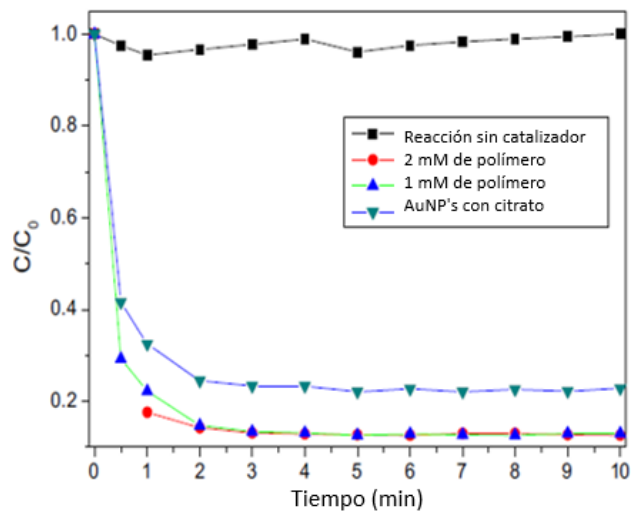
**Figura 1.19.** Espectro de absorción para la reducción del 4-NP con a) solo  $\text{NaBH}_4$ , c)  $\text{NaBH}_4$  y AuNP's e)  $\text{NaBH}_4$  y Au-Ag a 2ml, g)  $\text{NaBH}_4$  y Au-Ag a 5ml

En 2018. Dwivedi et al.[54], realizaron una comparación de la actividad catalítica de nanopartículas de Au, Ag y una aleación de ambas, sobre la degradación de 4-NP. La síntesis de partículas mono metálicas la prepararon mediante la reducción de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{HAuCl}_4$  en presencia de cloruro de poli dialildimetilamonio (PDADMAC) y  $\text{NaBH}_4$  en un medio acuoso (**Figura 1.20 a**), mientras que las partículas bimetalicas se prepararon por nucleación con la sal de plata y oro mediante  $\text{NaBH}_4$  en presencia de PDADMAC donde variaron la concentración de la sal de oro obteniendo (**Figura 1.20 b**) un tamaño de partícula menor a 10 nm, en ambos casos la reacción fue instantánea. La degradación del 4-NP se realizó utilizando nuevamente  $\text{NaBH}_4$  y agregando las nanopartículas, observaron una buena actividad catalítica para AuNP's y para el sistema Au-Ag presentaron una actividad catalítica superior cuando el contenido de oro es mayor respecto a la plata.



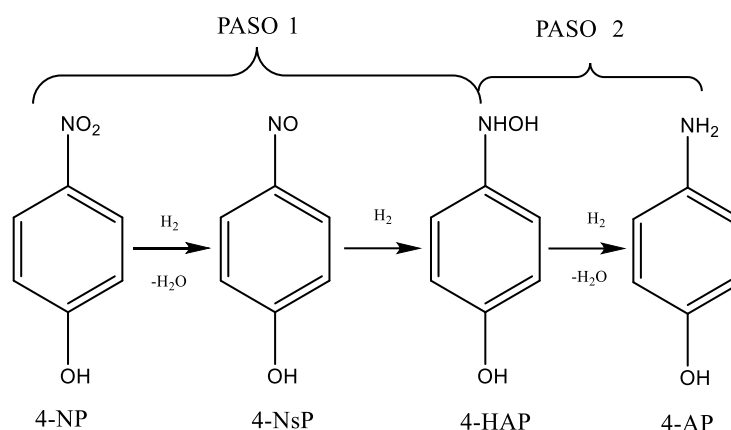
**Figura 1.20** Espectro de absorción para la formación de NP's a) mono metálicas y b) bimetalicas

El uso de polímero biodegradables para la síntesis de AuNP's se ha implementado ampliamente, en 2018 Santos, D. et al.[55], utilizaron un polímero de bloque (F-127) variando la concentración de 0.1 a 2 mM del mismo para una síntesis fácil de AuNP's con una reacción fotoquímica mediante un tubo de luz negra fluorescente a 60°C, su actividad catalítica se midió en la reducción del 4-NP (**Figura 1.21**) mostrando que a mayor concentración de polímero (2mM) se obtiene una eficiencia más alta mediante la relación de la concentración final respecto a la concentración inicial que comprueba la importancia de la concentración del polímero.



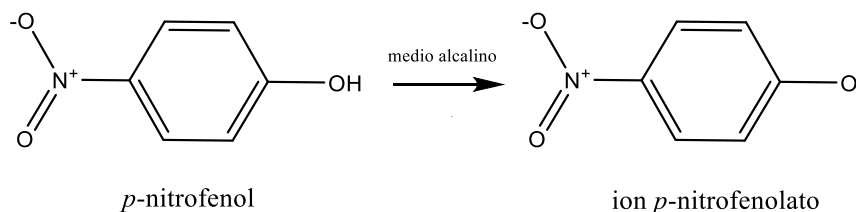
**Figura 1.21** Eficiencia catalítica en la reducción del 4-NP con concentraciones de 1mM y 2 mM de polímero y ausencia de catalizador

El proceso de degradación del 4-Nitrofenol actualmente no es bien conocido, sin embargo, una analogía de este proceso recopilada de varios autores se basa principalmente en la reducción de nitrobenzeno mediante el mecanismo LLHW es explicado Gu, (2014) [56], donde identifican productos intermedios (4-nitrosofenol y 4-hidroxilaminofenol). En el primer paso el 4-nitrofenol (4-NP) se reduce en primera instancia a 4-nitrosofenol (4-NsP) que a su vez pasa rápidamente a 4-hidroxilaminofenol (4-HAP) siendo ya un producto estable; en el segundo paso, este último producto finalmente se reduce a 4-aminofenol (**Figura 1.22**), todas estas reacciones tienen lugar en la superficie de la partícula.



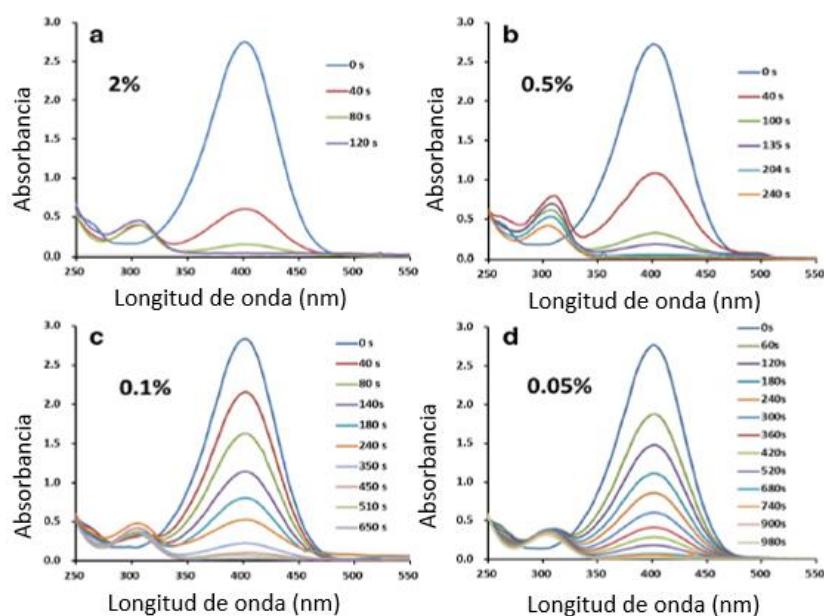
**Esquema 1.22** Mecanismo de reacción para 4-NP análogo a la reducción del nitrobenzeno

El 4-NP presenta una banda de absorción característica alrededor de 317 nm, que se desplaza hasta 400 nm formando aniones de 4-nitrofenolato al agregar borohidruro de sodio como se ve en la **Figura 1.23** [55], [57].



**Esquema 1.23** Reducción representativa del 4-nitrofenol a 4-nitrofenolato. Fuente: Arora (2010)[58]

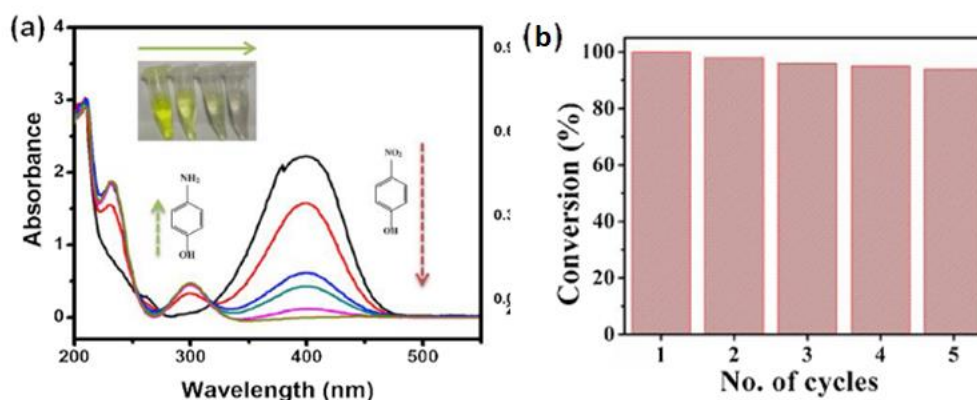
En 2019 Liu, et al.[59], utilizaron polímeros dendronizados como el 1,2,3 triazol en 3 pruebas a diferentes concentraciones para la síntesis de AuNP utilizando  $NaBH_4$  como agente reductor para medir su efectividad catalítica sobre una solución de 4-nitrofenol con  $NaBH_4$  inyectando diferentes porcentajes de las AuNP obtenidas (0.05%, 0.1%, 0.5% y 2%). Mediante los espectros de absorción del 4-NP (**Figura 1.24**) observaron un mejor tiempo en la reducción con 120 segundos a un 2% de AuNP respecto a las demás pruebas.



**Figura 1.24** Espectro de absorción para la reducción del 4-NP con diferentes concentraciones de AuNP

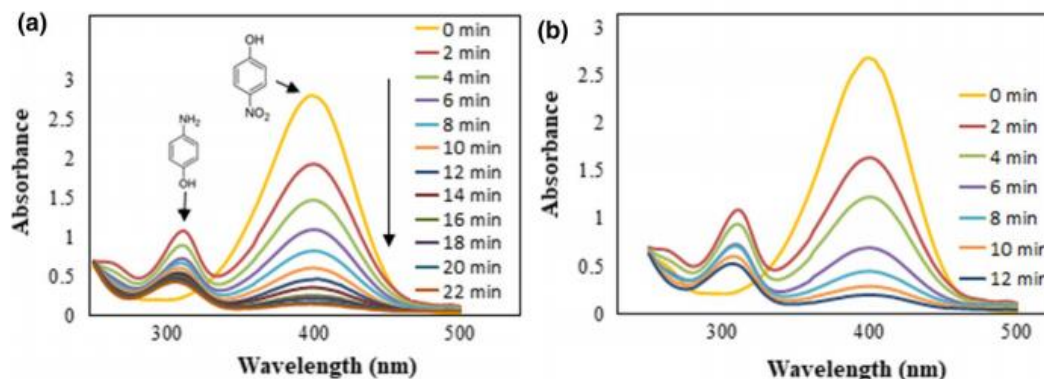
En 2019 Ullah et al.[60], realizaron un sistema catalítico heterogéneo basado en algodón de celulosa impregnado con nanopartículas de oro utilizando extracto de hojas de olivo dulce (*Osmanthus fragrans*) como agente reductor. Realizaron un tratamiento previo a las fibras de algodón lavadas con agua a 60°C y posteriormente con agua desionizada a temperatura ambiente; sumergieron cierta cantidad de fibras en una solución con contenido de iones  $Au^{3+}$  agitando a 110 rpm y 40°C por 2 horas, posteriormente le agregaron el extracto de las hojas y se puso bajo luz solar para reducción de los iones  $Au^{3+}$ , obteniendo partículas con un tamaño promedio de 60 nm. Su actividad catalítica se midió con la degradación de una

solución del 4-NP con  $NaBH_4$  donde se sumergió el algodón impregnado de AuNP's bajo agitación magnética y sonicado obteniendo una buena degradación (**Figura 1.25 a**). Por otro lado, probaron que el algodón puede ser reciclado hasta 5 veces mostrando que su eficiencia no disminuye significativamente (**Figura 1.25 b**)



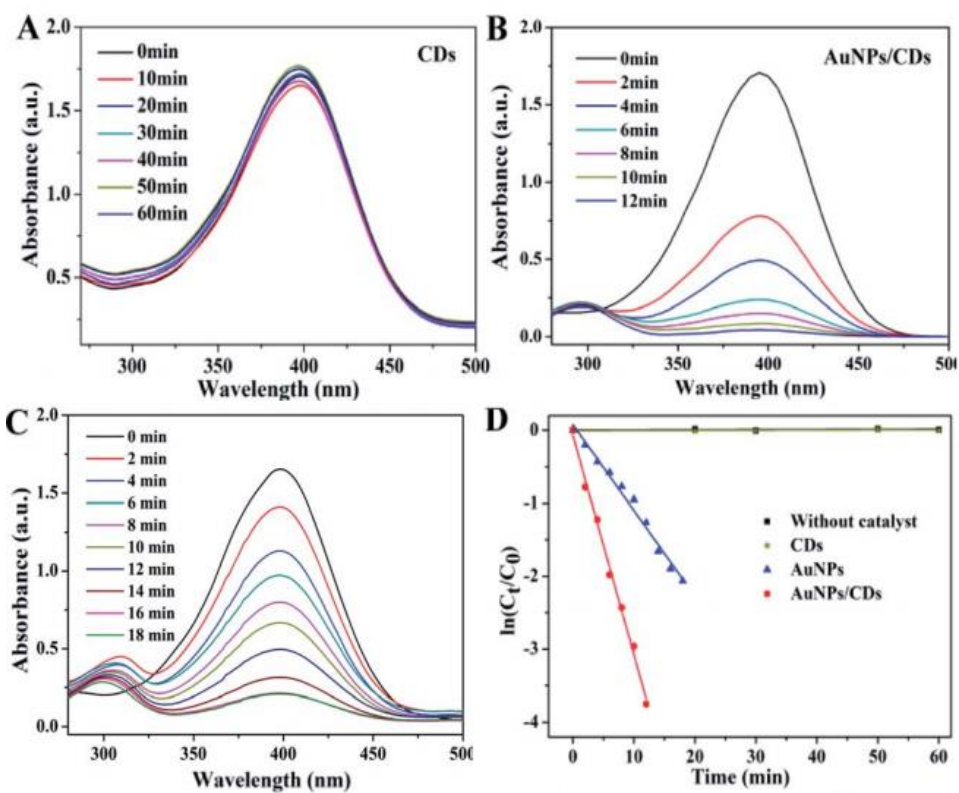
**Figura 1.25** a) Espectro de absorción para la reducción del 4-NP y b) Porcentaje de reducción de 4-NP respecto a ciclos de reutilización

En 2020 Khoshnamvan et al. [61], realizaron una biosíntesis de AuNP's utilizando un extracto de hojas y tallo de apio como reductor y estabilizante donde variaron la cantidad utilizada de extracto respecto a  $HAuCl_4$  obteniendo AuNP's con diversas formas (triángulos, rombos, hexágonos, pentágonos y esferas) y con tamaños que van desde 7 a 85 nm para el extracto de hojas y de 2 a 100 nm para el extracto del tallo, con las AuNP's probaron su actividad antioxidante y la efectividad catalítica sobre la reducción del 4-NP. Para el proceso de reducción utilizaron 4-NP a concentración de 20 mM (20  $\mu$ l) y  $NaBH_4$  a 5 M (200  $\mu$ l), con dos muestras, agregaron a una 7.5  $\mu$ l de AuNP's por extracto de hojas (AuNP's/L) y a la otra 2.5  $\mu$ l de AuNP's por extracto del tallo (AuNP's/S), mediante espectrofotometría de UV-Vis visualizaron una buena degradación para el 4-NP en un tiempo de aproximadamente 22 minutos con el uso de AuNP's/L y de 12 minutos con AuNP's/S (**Figura 1.26**) probando su gran efectividad catalítica.



**Figura 1.26** Espectro de absorción para la reducción del 4-NP a) con AuNP's/L y b) con AuNP's/S

Finalmente Zhu et al. [62], realizaron la síntesis de AuNP's mediante el decorado de "puntos" de carbono con las nanopartículas (AuNP's/CDs), para ello utilizaron la carbonización de cloruro de cetilpiridinio monohidratado en presencia de  $NaOH$  agregando después una solución acuosa de  $HAuCl_4$  donde observaron la presencia de varias especies de oro y una reducción de Au(III) a Au(I) y posteriormente a Au(0), mediante esta síntesis obtuvieron partículas con un tamaño aproximado de 3.5 nm. Finalmente probaron la efectividad catalítica en la reducción del 4-NP comparando 3 pruebas (solo "puntos" de carbono, AuNP's/CDs y solo AuNP's sintetizadas con citrato de sodio) observando la buena efectividad del sistema AuNP's/CDs en un tiempo menor a 15 minutos (**Figura 1.27**).



**Figura 1.27** Espectro de absorción para la reducción del 4-NP a) Carbono, b) AuNP's/CDs, c) AuNP's y d) comparación de pruebas mediante la concentración respecto al tiempo.



# CAPÍTULO 2

# METODOLOGÍA

*“Cualquier momento es perfecto  
para aprender algo nuevo.”*

*Albert Einstein*



En esta sección se presenta la metodología utilizada para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de oro utilizando el polímero de bloque F-127 y la degradación del contaminante 4-Nitrofenol y la síntesis de nanopartículas mediante el polímero L-64, así como los reactivos utilizados y la instrumentación utilizada en cada proceso.

## 2.1 Metodología para la obtención de nanopartículas de oro

### 2.1.1 Reactivos

Los reactivos presentados en la **Tabla 2.1** fueron los utilizados para la síntesis de nanopartículas de oro.

**Tabla 2.1. Reactivos empleados en la síntesis de AuNP's**

REACTIVO	FORMULA	PORCENTAJE DE PUREZA	PESO MOLECULAR [g/mol]	MARCA
Ácido cloro áurico tetrahidratado	$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	99.99	393.83	Aldrich
Pluronic F127	$PEO_{100}PPO_{65}PEO_{100}$	-	12600	Sigma-Aldrich
Pluronic L64	$PEO_{13}PPO_{30}PEO_{13}$	-	2900	Sigma-Aldrich
Agua tridestilada	$H_2O$	-	18.06	CTR científico

### 2.1.2 Síntesis de AuNP's utilizando Pluronic F-127

Las nanopartículas de oro utilizando el copolímero F-127 fueron sintetizadas bajo la siguiente metodología experimental:

Se preparó una solución de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  a 1.5 mM como precursor de los iones de oro y otra solución fresca del polímero a una concentración 2 mM, la cual fue agitada previamente hasta disolver completamente el polímero. Para la síntesis de NP's en un frasco de vidrio se colocó 8.7 ml de la solución del polímero, posteriormente se le agregó 1.3 ml de la solución de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ; dicha solución se mantuvo en agitación constante a una temperatura de 30°C.

Se realizaron dos técnicas de adición del precursor, 1) la solución de oro se adicionó **por goteo** (1.3 ml en aproximadamente 45 segundos) y 2) la solución de oro se adicionó **sin goteo** (inmediata) (1.3 ml en aproximadamente 1 segundo), estas reacciones de síntesis tuvieron una duración de 3 horas.

### 2.1.3 Síntesis de AuNP's utilizando Pluronic L-64

Se prepararon 2 soluciones frescas:  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  a 2 mM como precursor de los iones de Au y el polímero L-64 a concentraciones de 5, 15 y 30 mM agitado previamente hasta disolver completamente. Para la síntesis; en un frasco de vidrio se colocó 9 ml de la solución del polímero, posteriormente se le agrego 1 ml de la solución de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ , esta solución se mantuvo en agitación constante y a una temperatura de 30°C. La reacción de síntesis se llevó a cabo en 2 horas.

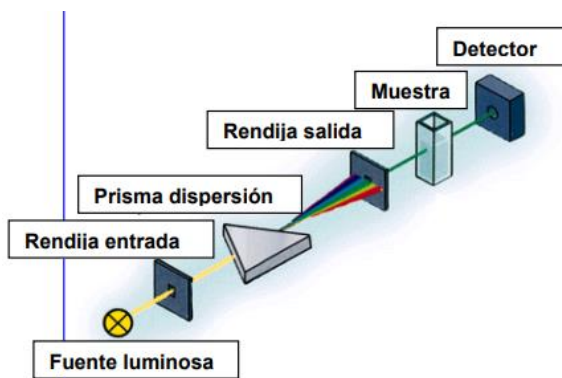
Para la síntesis de estas nanopartículas cabe destacar que solo se utilizó la técnica por goteo ya que exhibió mejores resultados en comparación con la de sin goteo en la prueba anterior.

### 2.1.4 Caracterización

Las propiedades ópticas de las soluciones coloidales de oro fueron estudiadas y analizadas mediante espectroscopia de UV-Vis utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (Genesys 10S) y una celda de cuarzo con un paso óptico de 1 cm. Se tomaron muestras de cada experimento en los tiempos de reacción 0.1, 5, 10, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos según sea el tiempo de reacción definido anteriormente. La muestra se colocó en la celda y se analizó por el equipo en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm, posteriormente la muestra se regresó al recipiente de origen donde se llevó a cabo la reacción para no afectar el volumen de la misma.

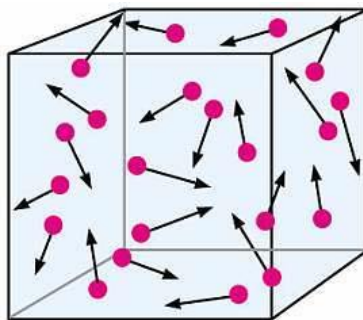
La espectrofotometría de UV-Vis es una técnica analítica mediante la que se puede determinar la concentración de un compuesto al hacer incidir una fuente luminosa sobre una muestra (**Figura 2.1**); se basa en la absorción de radiación electromagnéticas en las moléculas en donde la cantidad de luz absorbida es directamente proporcional a la concentración. La molécula, al absorber dicha radiación provoca la promoción de un electrón a un estado excitado, siendo estos los electrones de enlace de las moléculas, por lo tanto, los picos o bandas

características arrojadas por el equipo se pueden relacionar a los distintos tipos de enlaces presentes en el compuesto, pudiendo también identificar los grupos funcionales del compuesto [63], [64].



**Figura 2.1** Componentes del espectrofotómetro de UV-Vis

Para determinar el tamaño de partícula se utilizó la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (por sus siglas en inglés DLS *Dynamic Light Scattering*), empleando el equipo Zetasizer Nano (Malvern Panalytical). Esta técnica tiene como objetivo caracterizar partículas disueltas en un líquido mediante el “Efecto Doppler” o movimiento Browniano (**Figura 2.2**), de modo que cuando la luz láser incide sobre un medio que contiene partículas en movimiento, la frecuencia de la luz dispersada por las mismas se recorre, este corrimiento depende de la velocidad de movimiento que a su vez se relaciona con el tamaño de la partícula, obteniendo así el tamaño de partícula mediante una ecuación establecida [65], [66]. Para este proceso se tomaron 100 µl de cada alícuota previamente medida por UV-Vis y se colocó la solución coloidal junto con 500 µl de agua tridestilada en una celda de plástico para ser medida por el equipo.



**Figura 2.2** Movimiento Browniano de partículas

## 2.2 Degradación del 4-Nitrofenol

Aunque el mecanismo de reacción de la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol utilizando el borohidruro como agente reductor con nanopartículas aún no es bien conocido, el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LLHW) es el más sugerido; este requiere que tanto una especie del 4-NP como un hidrógeno activado proporcionado por el  $NaBH_4$  estén presentes en la superficie de la AuNP, por otra parte, el mecanismo de Eley-Rideal, donde solo las especies de hidrogeno activado que están presentes en la superficie de la partícula, son las que reaccionan con el 4-NP sin la necesidad de que éste toque la superficie también puede ser sugerido [55], [67].

### 2.2.1 Reactivos

**Tabla 2.2. Reactivos empleados en la degradación de 4-NP**

REACTIVO	FORMULA	PORCENTAJE DE PUREZA	PESO MOLECULAR [g/mol]	MARCA
Agua tridestilada	$H_2O$	-	18.06	CTR scientific
Boro hidruro de Sodio	$NaBH_4$	99.9	37.83	Sigma-Aldrich
4-Nitrofenol	$C_6H_5NO_3$	99.9	139.11	Sigma Aldrich

### 2.2.2 Preparación de soluciones y degradación de 4-NP

Para este proceso se prepararon dos soluciones frescas: 4-NP a 1 mM y  $NaBH_4$  a 10 mM. La degradación se llevó a cabo en un frasco de vidrio donde se colocó 0.15 ml del 4-NP, posteriormente se le agregó 3 ml de  $NaBH_4$  y finalmente se le adicionó 0.5 ml de AuNP's, la reacción se llevó a cabo por una hora en agitación a temperatura ambiente y exposición de luz ambiente.

Mediante tiras reactivas se midió el pH al final de la reacción de degradación, así como solo a las AuNP's, el 4-NP y al agregar solo el  $NaBH_4$ .

### 2.2.3 Caracterización

Los diferentes experimentos de degradación fueron monitoreados de la misma forma usando un espectrofotómetro de UV-VIS donde se tomó una alícuota al inicio del procedimiento (solo 4-NP), otra inmediatamente después de agregar el borohidruro de sodio y una vez iniciando la reacción se tomaron muestras al 0.1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos, utilizando un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm.



# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*“En la vida no existe nada  
que temer, solo cosas que  
comprender”*

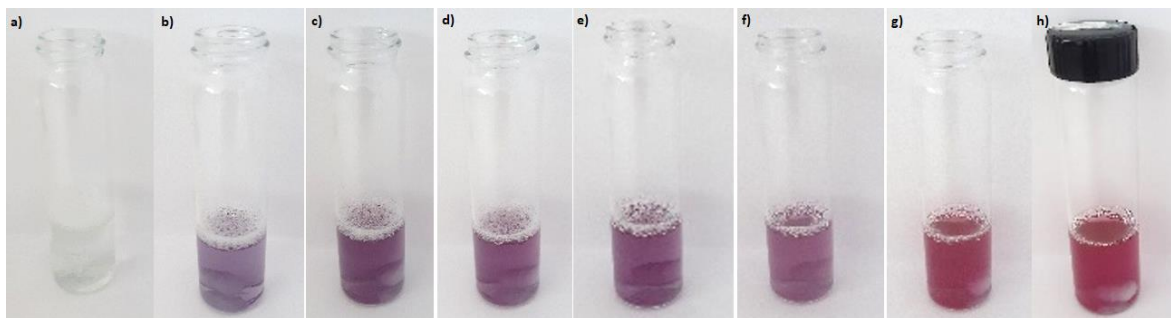
*Marie Curie*

En esta sección se presentan y analizan los resultados de las pruebas de degradación realizadas al 4-Nitrofenol mediante el empleo de nanopartículas de oro sintetizadas con el copolímero tribloque F-127.

### 3.1 Degradación de 4-Nitrofenol utilizando AuNP's con Pluronic F-127

#### 3.1.1 Síntesis de nanopartículas

La síntesis de las nanopartículas se realizó a 30°C bajo la metodología de *Sakai et al., 2004* [41]. En la **Figura 3.1** se muestra el proceso de reacción de síntesis utilizando la técnica de goteo, se observa como inmediatamente después de agregar la solución de sal de oro a la solución del copolímero la reacción cambia de color gradualmente, pasando de un lila muy tenue a morado o rosa fuerte, esto debido a la reducción de Au (3+) a Au (0).

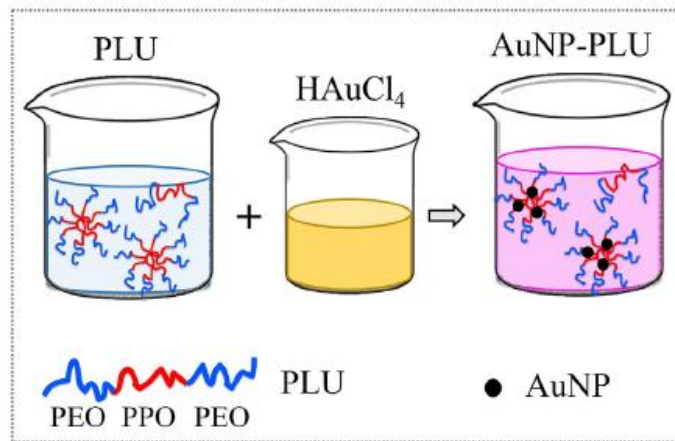


**Figura 3.1** Reacción de síntesis de AuNP's con goteo a 30°C en diferentes tiempos. A) 0 min, b) 5 min, c) 10 min d) 15 min, e) 30 min, f) 60 min, g) 120 min y h) 180 min.

Este proceso, utilizando el polímero con doble función (la primera como reductor para los iones metálicos y la segunda como estabilizador para las nanopartículas metálicas ya formadas) se lleva a cabo en tres pasos:

- i) Nucleación: Adición del bloque PEO hidrofílico al Au (III) seguido de la reducción del Au (III) a Au (0).
- ii) Crecimiento: Encapsulación de los núcleos Au (0) por el bloque PPO hidrófobo del polímero llevando a cabo el crecimiento.
- iii) Estabilización: Reducción del Au (III) restante en los grupos de Au (0) mediante el bloque PPO logrando así su estabilización [68], [69].

En la **Figura 3.2** se puede visualizar un ejemplo de dicho proceso donde se tiene una solución del polímero y una solución de la sal de oro y al combinarse, los iones quedan “atrapados” en el bloque central del polímero, el cuál dependiendo de la concentración puede formar micelas (esferas capaces de transportar otra sustancia en su interior) [69] [70].

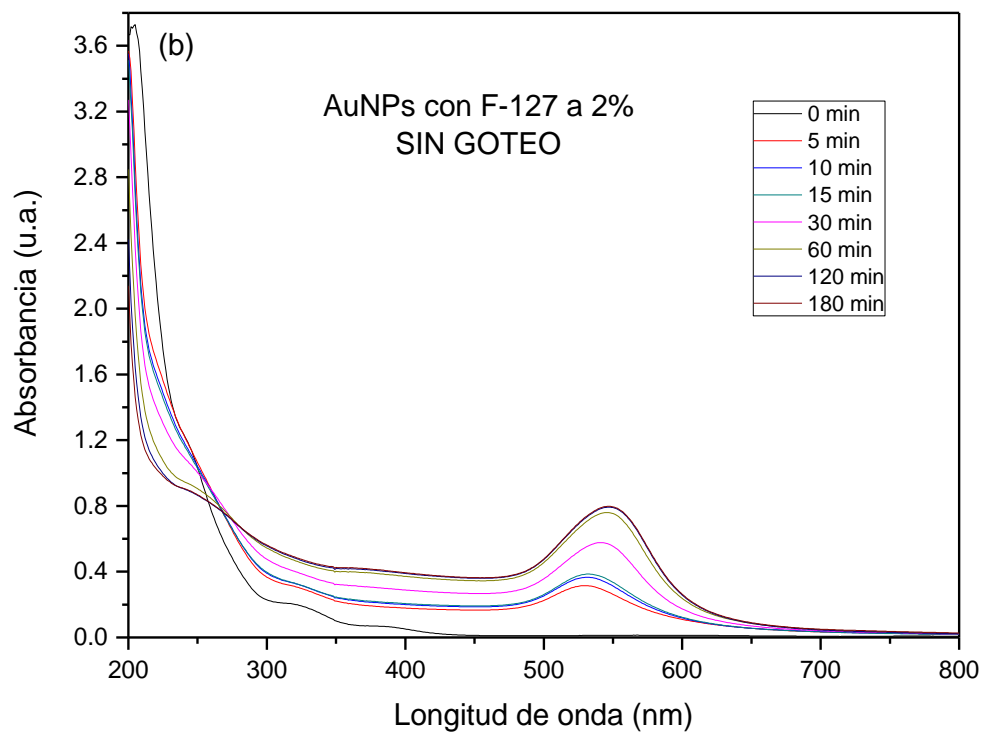
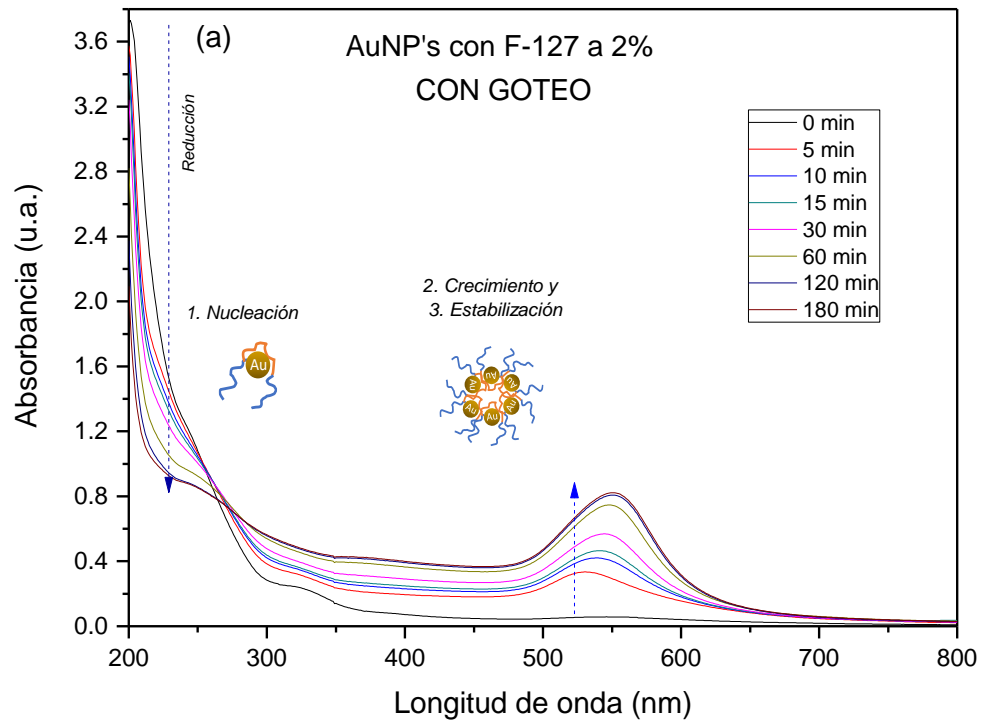


**Figura 3.2.** Representación del proceso de síntesis entre la sal de oro y el polímero.

Fuente: Gomes D. (2018)[69]

La formación de las AuNP's fue comprobada mediante la medición de absorción UV-VIS, en la **Figura 3.3.** se muestran los espectros de absorción con diferentes técnicas: Con goteo (a) y sin goteo (b), monitoreadas durante todo el proceso de reacción de síntesis. Mediante estos espectros se puede visualizar como la banda de absorción en 220 nm pertenecientes al Au (III) disminuye conforme transcurre el tiempo correspondiente a la nucleación (paso 1), por otro lado, en una longitud de onda de 555 nm aparece una nueva banda de absorción que va en aumento indicando la formación de AuNP's correspondiente al crecimiento (paso 2) y estabilización (paso 3). Autores como Antonisamy (2017), Zhao (2017), Santos (2018) entre otros, corroboran la formación de AuNP's entre 530-570 nm utilizando diferentes metodologías y diferentes agentes reductores. Comparando tanto la técnica de goteo como la de sin goteo y mediante herramientas de análisis de datos se observa una pequeña diferencia en absorbancias máximas entre ellas.

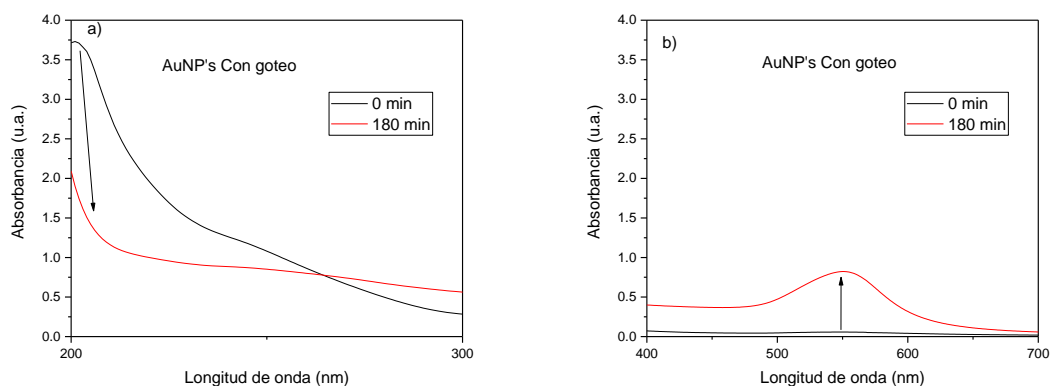




**Figura 3.3** Espectro de absorción de AuNP's con diferentes técnicas

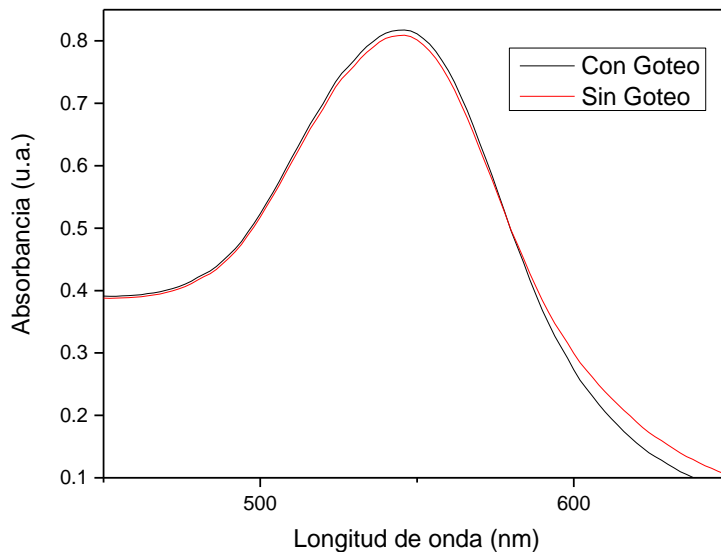
A través del espectro de absorción de las nanopartículas de oro sintetizadas mediante la técnica de goteo se puede observar un cambio en la banda de absorción

presente en 220 nm, este cambio es ocasionado por la reducción de los iones de oro (**Figura 3.4 a**); [68]. A medida que transcurre el tiempo, la intensidad de la banda disminuye; sin embargo, simultáneamente se presenta el crecimiento de otra banda en 550 nm aproximadamente, indicando la formación de nanopartículas (**Figura 3.4 b**) [55], [71].



**Figura 3.4** Comparación de las bandas plasmónicas del espectro de absorción de AuNP's

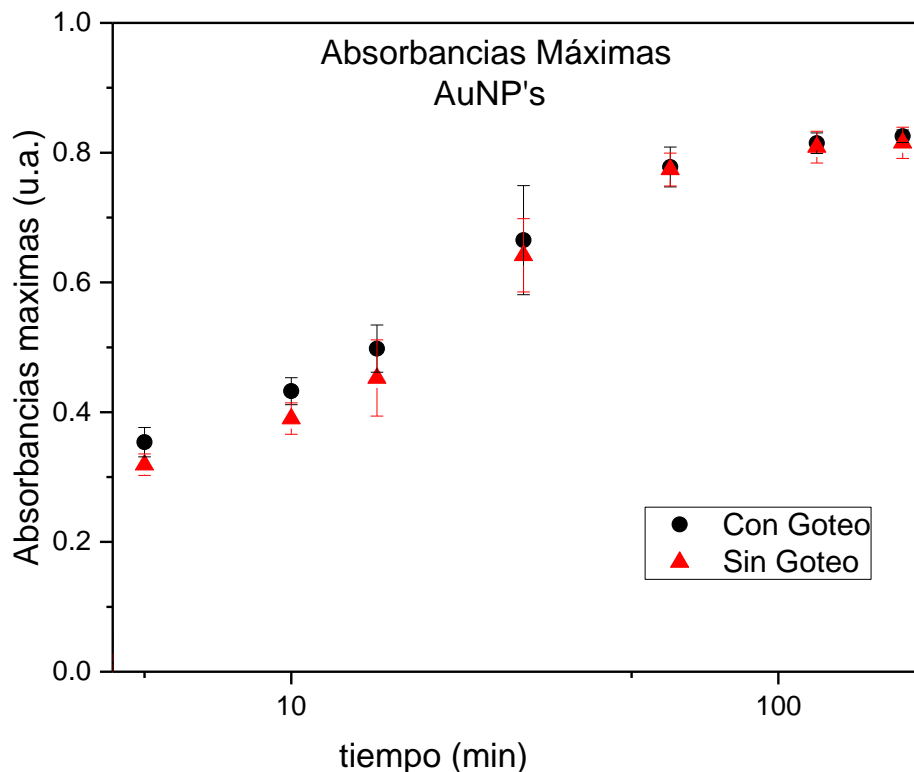
Mediante las dos técnicas utilizadas (con goteo y sin goteo) se observa que la banda formada en 550 nm tiene una absorbancia ligeramente mayor cuando la adición del precursor de oro se realiza con goteo, posiblemente porque se da tiempo a que la gota se difunda de manera uniforme en la solución de polímero contribuyendo a una mayor formación de nanopartículas como se observa en la **Figura 3.5**. Algunos autores sugieren que un aumento en la intensidad de la banda de absorción podría indicar un posible número mayor de nanopartículas formadas [72][73].



**Figura 3.5** Espectro de absorción de AuNP's a 180 minutos de reacción con goteo ( — ) y sin goteo ( — ).

La reproducibilidad en las síntesis de AuNP's se muestra en la **Figuras 3.6** (Absorbancia máxima vs. tiempo) y **Figura 3.7** (Longitud de onda vs. tiempo).

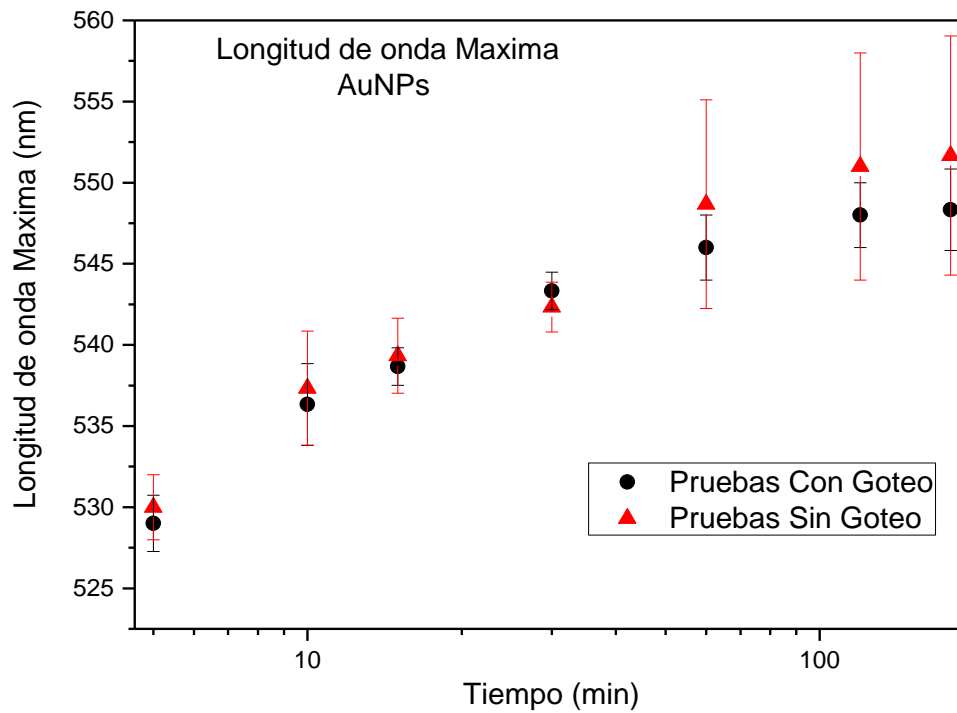
Analizando la **Figura 3.6** de absorbancias máximas respecto al tiempo para las nanopartículas de oro utilizando la técnica de goteo y sin goteo, se observa como la absorbancia aumenta conforme transcurre el tiempo para ambos casos lo que indica que el crecimiento de las nanopartículas se está desarrollando establemente, esto se atribuye al polímero, ya que como se mencionó anteriormente, actúa como reductor y estabilizante logrando así que las nanopartículas no se aglomeren, por lo tanto es probable que logren tener, en su mayoría, un mismo tamaño y forma durante la reacción; sin embargo, se logra observar una diferencia en los valores de absorbancia siendo mayores para la técnica con goteo analizando los efectos en la degradación más adelante.



**Figura 3.6** Absorbancias máximas para las técnicas de goteo y sin goteo.

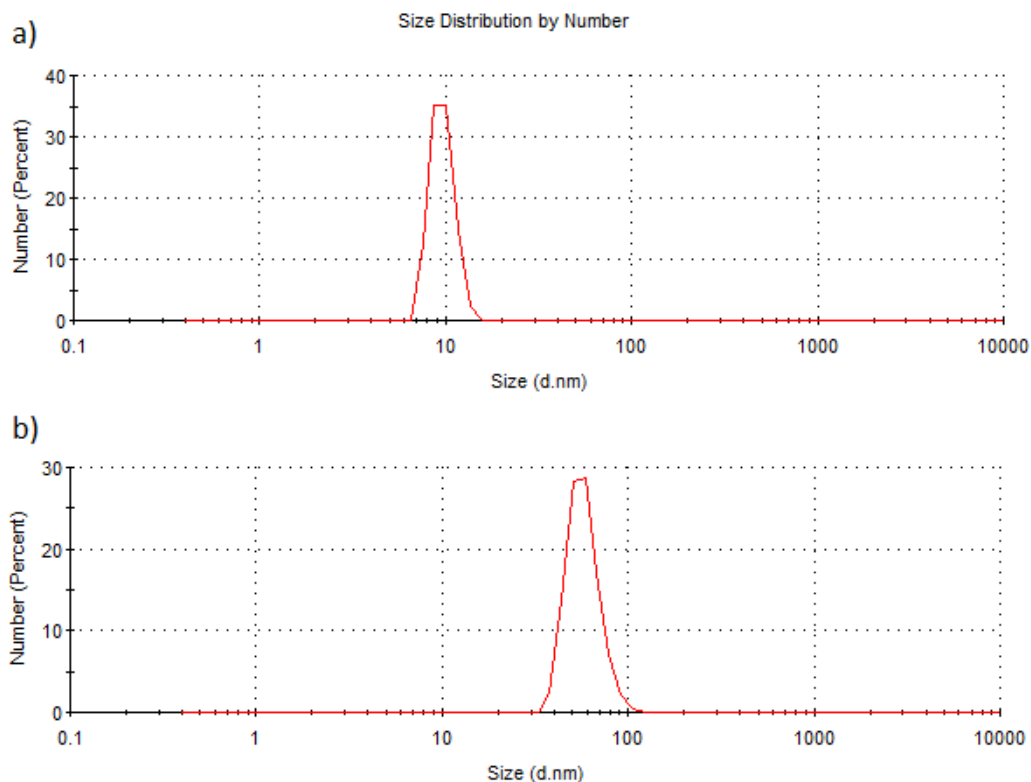
En la **Figura 3.7** podemos observar los valores de longitud máxima obtenidos en las reacciones con ambas técnicas, basados en el espectro electromagnético cuando la longitud de onda se desplaza hacia la derecha (*redshift*) o hacia la izquierda (*blueshift*) el tamaño de la partícula aumentará o disminuirá respectivamente[35][72], [73]. Tanto en la técnica con goteo y sin goteo se puede observar que la longitud de onda aumenta conforme transcurre el tiempo, indicando que el tamaño de partícula va en aumento conforme avanza el proceso de reacción, también se sabe que nanopartículas con tamaño entre 5 nm y 100 nm presentarán un banda de absorción en una longitud de onda entre 520 y 620 nm[35], [74].

Por otro lado, podemos observar mediante las barras de error que la variación es mayor utilizando la técnica sin goteo, posiblemente por una mayor dispersión en el tamaño de las partículas. Note como con la técnica con goteo el comportamiento es más uniforme entre sí [35], [36].



**Figura 3.7** Longitud de onda máximas para AuNP's con goteo y sin goteo.

Mediante el uso de la técnica de DLS se puede determinar el tamaño (en % en número) de las partículas a lo largo de la reacción. En la **Figura 3.8** se observa un pico aproximadamente en 10 nm utilizando la técnica con goteo, mientras que para la técnica sin goteo se observa un pico en aproximadamente 65 nm.



**Figura 3.8** Gráfico obtenido por DLS de dispersión de tamaño y porcentaje en número de AuNP's sintetizadas por técnica a) con goteo, y b) sin goteo.

Por otra parte, al recopilar los datos del tamaño de partícula a lo largo de la reacción como se muestran en la **Tabla 3.1**, se observa una mayor dispersión de tamaños entre sí utilizando la técnica con goteo, comprobando la información obtenida mediante el análisis de espectrofotometría de UV-Vis.

Tabla 3.1 Valores obtenidos mediante DLS

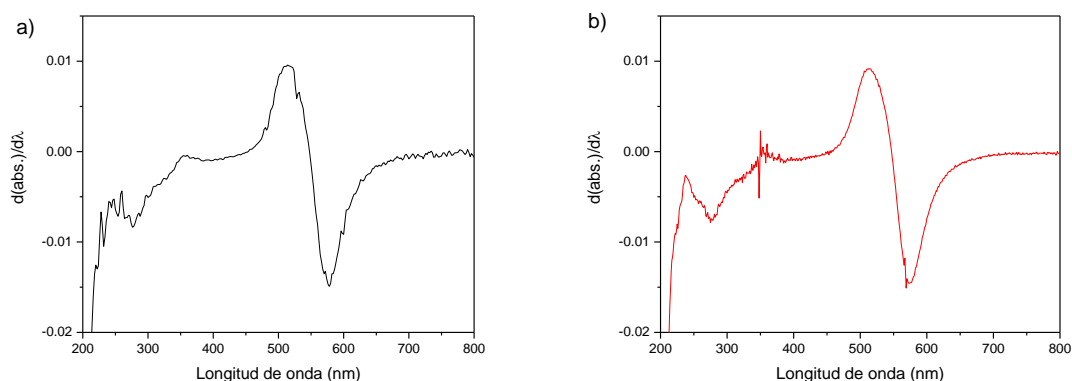
Tiempo [min]	CON GOTEO		SIN GOTEO	
	Porcentaje en número		Porcentaje en número	
	%	Tamaño [nm]	%	Tamaño [nm]
0.5	39	7	35	69
5	33	9	38	5
10	37	13	32	80
15	45	7	42	4
30	35	14	35	65
60	35	14	30	60
120	35	10	23	32
180	34	10	25	73
Promedio	36.6	10.5	32.5	49

Basados en los datos obtenidos se observó que el tamaño de partícula es menor realizando la síntesis con la técnica de goteo a comparación con la de sin goteo, como se mencionó anteriormente, la diferencia entre ambas técnicas podría verse reflejado en el efecto del tamaño de la partícula en donde diversos autores han mencionado que entre más pequeña sean estas, serán mayores los efectos en la degradación de los contaminantes aquí presentados[50], [51], [55].

Por otra parte, como se explicó anteriormente, de acuerdo a la Teoría de Banda en sólidos en los conductores como los metales (nanopartículas metálicas), la banda de valencia se puede superponer con la banda de conducción, así, cuando se aplica un campo eléctrico externo al material, un electrón puede dar respuesta a este campo solo si tiene libertad de moverse a un estado cuántico ligeramente más alto, dado que tendrá un poco de más energía al ser afectado por el campo, esto es posible si hay algún estado libre cercano al que el electrón pueda “saltar”. Siendo el caso de materiales conductores, como cobre, plata y oro, ya que sus electrones se llenan en los estados disponibles de modo que la banda de energía más alta está parcialmente llena, así los electrones de dicha banda (banda de conducción) son

libres de ser conducidos por el material ya que hay estados cuánticos vacíos cercanos en su banda de energía [31], [75] .

La determinación precisa de la energía necesaria para la formación del plasmón característico de las AuNP's es crucial para predecir las propiedades fotoquímicas y fotocatalíticas de los conductores o semiconductores [30], [76]. Para conocer el valor de esta energía, una forma común es mediante los espectros de absorción por UV-Vis. Se obtiene la primera derivada de la absorbancia respecto a la energía del fotón, encontrando los máximos en el espectro de la derivada en los lados de menor energía (**Figura 3.9**) [77].



**Figura 3.9** Primera derivada del espectro de absorción AuNP's sintetizadas a 180 minutos  
a) Con goteo y b) Sin goteo

De acuerdo a diversos autores como Santos (2018), Ullah (2019), Zhu (2020), entre otros mencionados anteriormente, la síntesis de nanopartículas (comprobado por los espectros de absorción ya mostrados) generó una absorción de energía por la superficie de la nanopartícula, dando lugar a una banda de absorción (banda plasmonica) en una longitud de onda de ~550 nm, la cual va en aumento conforme transcurre el tiempo (crecimiento de AuNP's) y que se detiene en 180 minutos indicando la reacción completa de síntesis; en este punto mediante los valores de los espectros anteriores y con ayuda de la conocida Relación de Plank (ecuación 1) donde relaciona la energía del fotón con la luz mediante la longitud de onda se pudo obtener los valores de la energía de banda.



$$E = h \frac{C}{\lambda} \quad (3.1)$$

Donde  $E$  es la energía de los fotones,  $h$  la constante de Plank con un valor de  $4.13566743 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ,  $C$  es la velocidad de la luz en el vacío con un valor de  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$  y  $\lambda$  es la longitud de onda medida en  $m$ .

Con estos datos se obtuvo la energía necesaria para la formación del plasmón característico de las nanopartículas de oro utilizando la técnica con goteo (a) como para la prueba sin goteo (b) arrojando los siguientes valores máximos y mínimos:

$$\text{a) } E_{max} = 4.13566743 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \frac{3 \times 10^8 \frac{m}{s}}{5.121295 \times 10^{-7}} = 2.42263 \text{ eV}$$

$$E_{min} = 4.13566743 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \frac{3 \times 10^8 \frac{m}{s}}{5.774053 \times 10^{-7}} = 2.14875 \text{ eV}$$

$$\text{b) } E_{max} = 4.13566743 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \frac{3 \times 10^8 \frac{m}{s}}{5.135658 \times 10^{-7}} = 2.41585 \text{ eV}$$

$$E_{min} = 4.13566743 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \frac{3 \times 10^8 \frac{m}{s}}{5.729905 \times 10^{-7}} = 2.16531 \text{ eV}$$

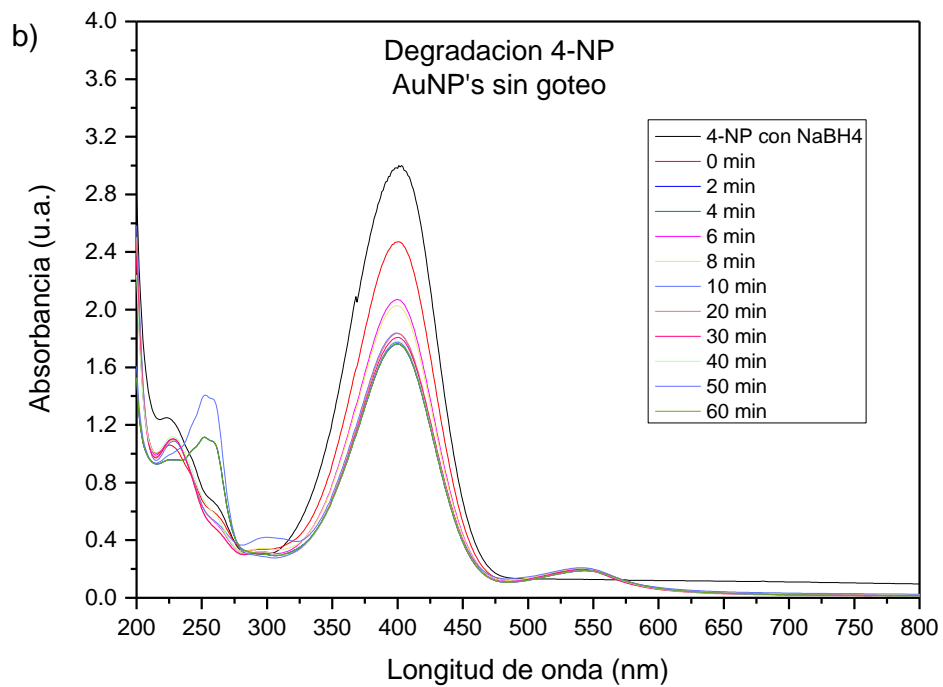
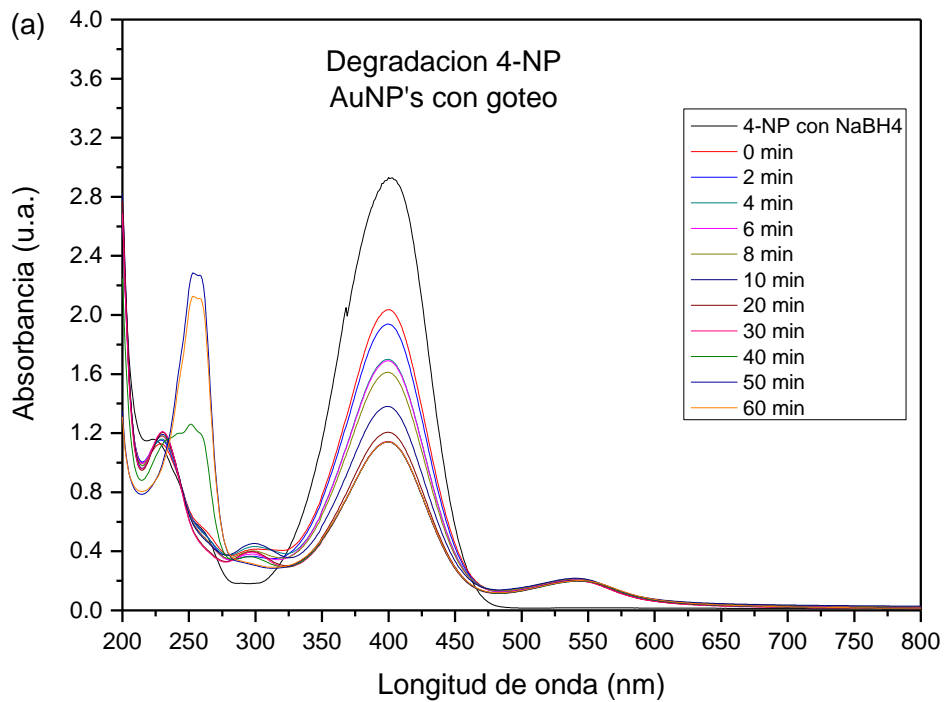
Mediante estos valores se observó como la energía entre ambas técnicas difiere ligeramente lo cual depende de la longitud de onda, teniendo una estrecha relación con el tamaño de partícula. Cuando el tamaño de partícula es pequeño, los electrones sufren un confinamiento cuántico, es decir, están concentrados en un espacio muy reducido, por lo que requieren de una mayor energía para cambiar de estado, de la misma forma, existe una relación del valor de la energía con el color, donde la percepción del color depende de la respuesta del ojo a la radiación electromagnética, siendo sensible a las longitudes de onda entre 400 y 700 nm; cuando dicha energía es menor a la energía de luz visible (cuando los valores tienden al *redshift*) indica la absorción de una determinada longitud de onda, por tanto la energía del fotón será menor, caso contrario cuando la energía es mayor que la mayor energía de luz visible (cuando los valores tienden al *blueshift*) ninguna longitud de onda será absorbida [33], [78], [79].

### 3.1.2 Degradación del 4-NP

La degradación del 4-Nitrofenol se realizó a temperatura ambiente utilizando las AuNP's sintetizadas con ambas técnicas, el color de la solución del 4-NP se torna de un color amarillo, sin embargo, al momento de agregar el borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) cambia a un color café. A su vez al agregar las AuNP's la intensidad del color cambia ligeramente indicando su degradación

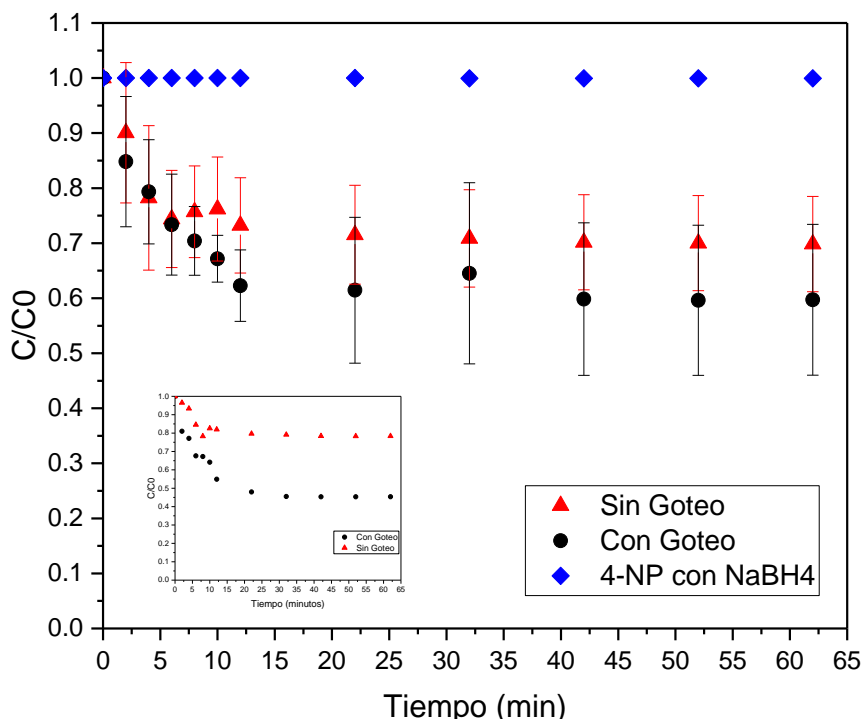
La comprobación del proceso de degradación se observa con el espectro de absorción arrojado por espectrofotometría de UV-Vis. Diversos autores como Dai (2015), Yan (2016), Santos (2018) entre otros, indican una longitud característica para el 4-nitrofenol en  $\sim 350$  nm; sin embargo, la adición del  $NaBH_4$  es indispensable actuando como un buen agente reductor desplazando esta banda de absorción a 400 nm indicando la presencia de 4-nitrofenolato [61][55], que con ayuda del catalizador (AuNP's) se reduce a 4-aminofenol fácilmente.

En la **Figura 3.10** se observa como la banda característica en 400 nm correspondiente al 4-nitrofenolato disminuye conforme transcurre el tiempo al agregar las AuNP's, por otro lado, se observa la presencia de 2 bandas más aproximadamente en 220 nm y 320 nm correspondiente a la formación de 4-Aminofenol de acuerdo a lo reportado por Dai (2017) y otros autores. Una banda de absorción más se presenta en 550 nm, esta banda posiblemente indica la presencia de nanopartículas de oro que no reaccionaron en el proceso de degradación.



**Figura 3.10** Espectros de absorción del 4-NP a) con goteo y b) sin goteo

Como se mencionó anteriormente, sin la adición de algún catalizador la reducción de estos iones (banda en 400 nm) no sufre algún cambio a lo largo de la reacción; sin embargo, al agregar las AuNP's la concentración baja al primer instante, como se observa en la **Figura 3.11**.



**Figura 3.11** Actividad fotocatalítica en la degradación del contaminante con AuNP's sintetizadas con goteo y sin goteo

Basados en la gráfica de la actividad fotocatalítica (**Figura 3.11**) se puede observar que las nanopartículas sintetizadas con goteo tienen una mayor actividad al presentar una degradación del 54.6% a diferencia de sin goteo que presenta una degradación del 22.2%, mostrado en el injerto de la misma figura, lo cual se le puede atribuir al tamaño de partícula, mientras más pequeña sea esta, la reducción catalítica será mayor [55].

Mediante ecuaciones establecidas que relacionan la concentración y el tiempo es posible obtener la constante de velocidad de reacción a partir de las ecuaciones de diseño de primer o segundo orden y ajustando estos parámetros a la ecuación de la recta obteniendo así el valor de la pendiente, que de acuerdo a las ecuaciones corresponderá al valor de la constante de velocidad de reacción. [22].

**TABLA 3.3 ECUACIONES DE DISEÑO PARA CINÉTICAS DE REACCIÓN**

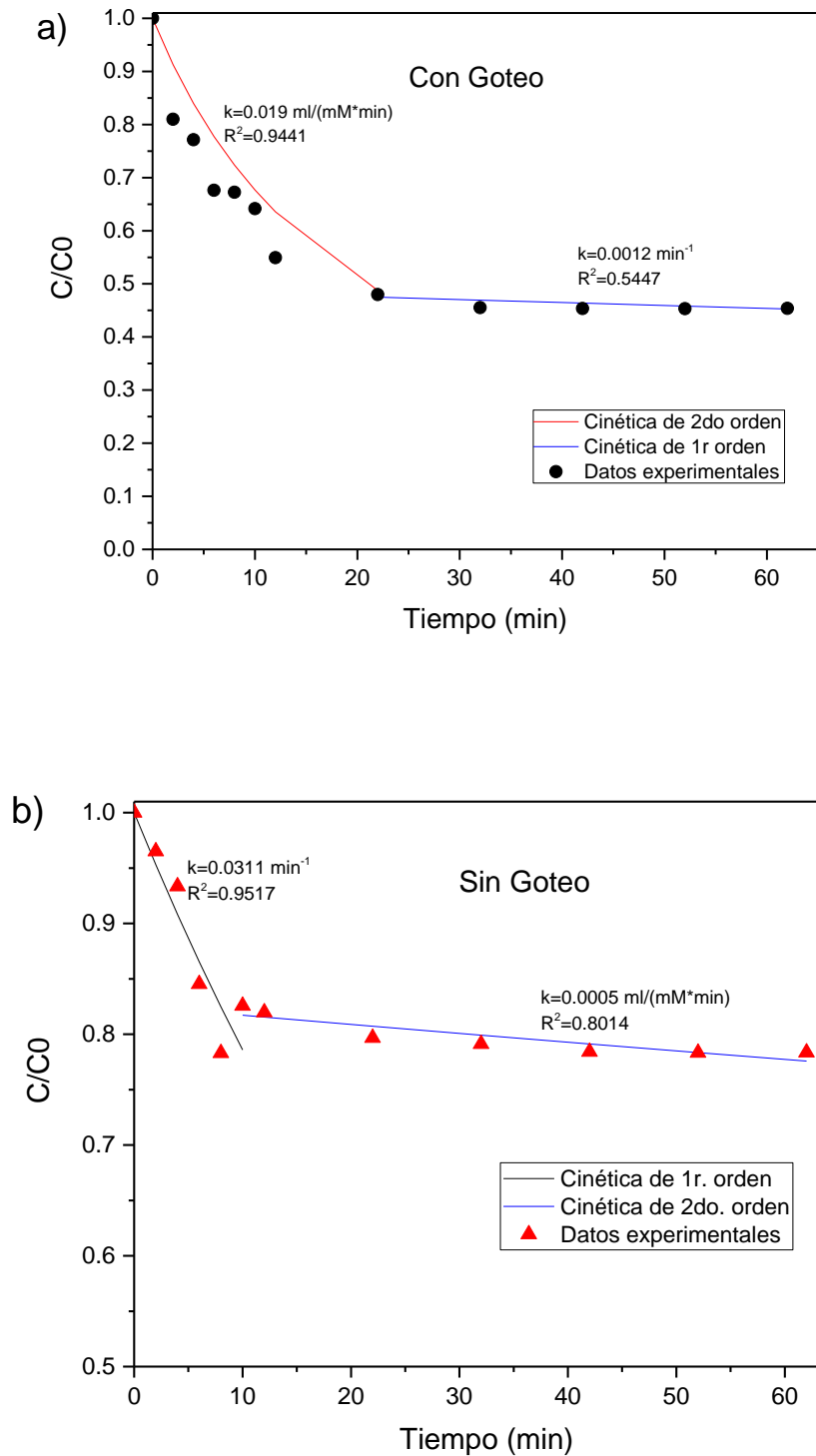
Reacción de primer orden	Reacción de segundo orden
$-\frac{d[C]}{dt} = k * [C]$ $\int_{C_0}^{C_t} \frac{d[C]}{[C]} = -k \int_0^t dt$ $\ln[C_t] - \ln[C_0] = -k * t$	$-\frac{d[C]}{dt} = k * [C]^2$ $\int_{C_0}^{C_t} -\frac{d[C]}{[C]^2} = k \int_0^t dt$
Reordenando	
$\ln \left[ \frac{C_t}{C_0} \right] = -k * t$	$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k * t$
De forma $y = mx$	De forma $y = mx$
Donde $m = -k$	Donde $m = k$

El orden de reacción hace referencia a las potencias a las cuales están elevadas las concentraciones en una ley de velocidad cinética ( $-r_A$ ), involucrando a una constante de velocidad ( $k$ ) que relaciona la velocidad de esta reacción con la concentración de los reactivos [22], [80]. Las reacciones conocidas como *elementales* son aquellas que se llevan a cabo en un solo paso en el que coincide los valores del orden de la reacción con los coeficientes estequiométricos de las especies que reaccionan, siendo fácil obtener dichos valores ( $k$  y  $-r_A$ ), sin embargo, muchas de las reacciones tanto homogéneas como heterogéneas no siguen esta ley de velocidad siendo conocidas como reacciones *no elementales* [22], tal es el caso de la degradación del 4-NP donde autores como Santos (2018), Gu (2014)

entre otros, indican como se mencionó anteriormente, que aunque el proceso aun no es bien conocido, este podría llevarse a cabo en la superficie de la partícula dado por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, en donde el primer paso consiste en la adsorción del  $BH_4^-$  y el 4-NP sobre la superficie de la nanopartícula.

Tomando en cuenta que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de los reactivos [22], este proceso podría llevarse a cabo como un primer paso con la adsorción del  $BH_4^-$  y el 4-NP sobre la nanopartícula, atribuyendo que puede existir una concentración más alta de 4-NP presente en la superficie del catalizador (AuNP), por lo que, al reaccionar con los portadores de carga fotogenerados, la velocidad de degradación es más alta al inicio de la reacción [81]–[83], ajustándose mejor a una reacción aparente de *pseudo-segundo* orden con un valor para la constante de velocidad de  $k = 0.019 \frac{ml}{mM*min}$  para la técnica con goteo.

Caso contrario en la degradación con las AuNP's mediante técnica sin goteo, que como algunos autores indican, al ser un tamaño de partícula mayor, el área de contacto será menor, por tanto, siguiendo la analogía anterior posiblemente la concentración del 4-NP no es tan elevada por lo que en los primeros minutos se obtiene un mejor ajuste a una cinética de *pseudo-primer* orden con un valor de la constante de velocidad de  $k = 0.0311 \text{ min}^{-1}$ . En la **Figura 3.12** se muestran estos ajustes con una comparación de la concentración del contaminante respecto al tiempo mediante valores obtenidos teóricamente y valores experimentales. Los valores teóricos se obtuvieron a partir de la constante de velocidad encontrada previamente mediante el ajuste de los valores experimentales para una cinética de reacción de primer y segundo orden; los valores obtenidos para las constantes de velocidad, así como su coeficiente de determinación se muestran en la misma figura.



**Figura 3.12** Ajuste de la cinética de reacción para la degradación del 4-NP utilizando AuNP's sintetizadas a) Con goteo y b) Sin goteo

Por otra parte, al saber que las propiedades de las sustancias se relacionan con la composición y estructura de las mismas y siendo el pH una variable química capaz de indicarnos el grado de acidez de una sustancia [84], se midió el pH de las AuNP's, del 4-NP y 4-NP al agregar  $NaBH_4$ , así como de las soluciones de degradación con las AuNP's sintetizadas con y sin goteo mostrados a continuación.

**Tabla 3.4** Valores de pH para las pruebas realizadas

<b>Muestra</b>	<b>pH</b>
AuNP's	~6
4-NP	~7
4-NP/ $NaBH_4$	~9
Degradación con AuNP's con goteo	~10
Degradación con AuNP's sin goteo	~10

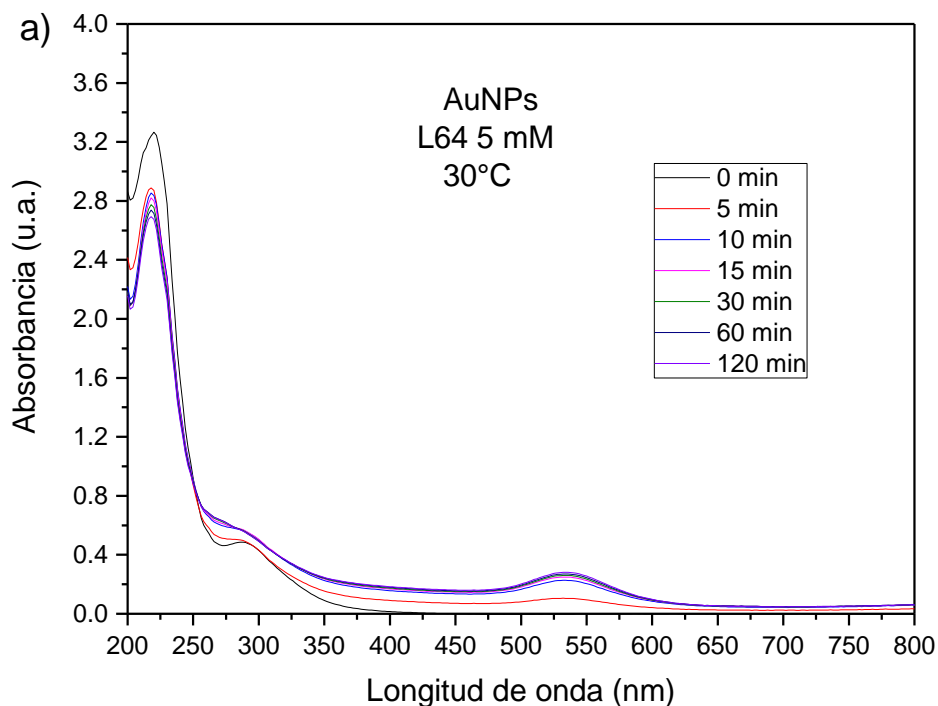
Mediante estos datos se observa como la reacción de degradación tiende a valores alcalinos, en donde la influencia del pH se distingue principalmente por 2 casos donde uno de ellos ocurre cuando el ion  $H^+$  se encuentra en la ecuación de una reacción óxido-reducción el sistema será más oxidante en un medio ácido y más reductor en un medio alcalino, [85], [86], por lo tanto, el pH de la reacción al ser más alcalino influye en la velocidad de reacción contribuyendo en una mayor reducción para la degradación del 4-NP.

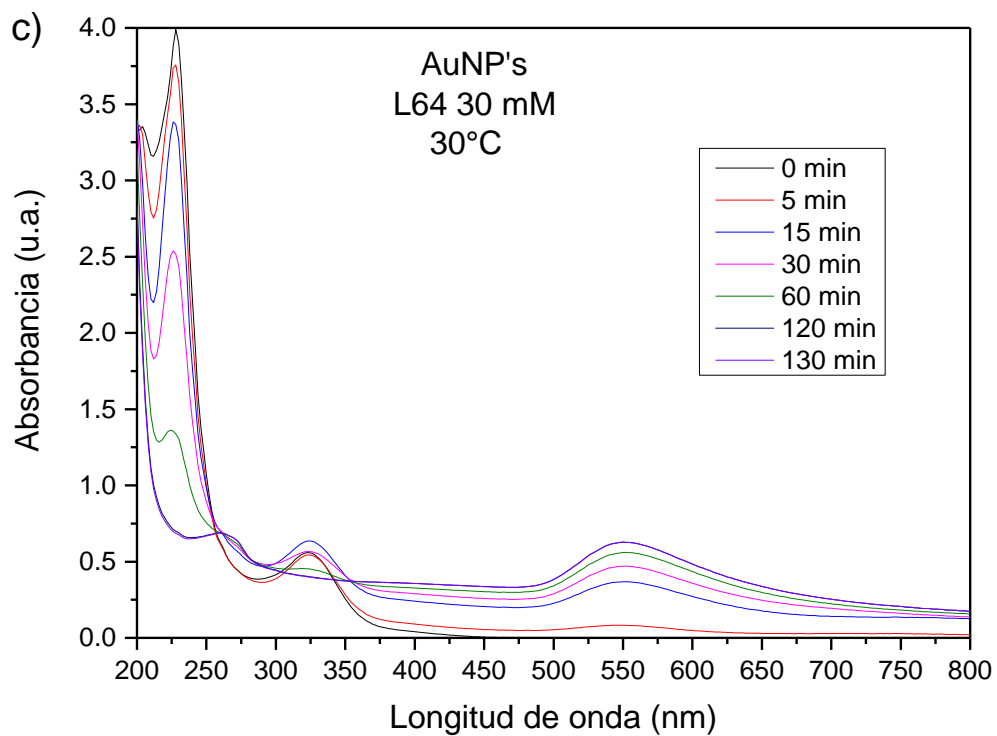
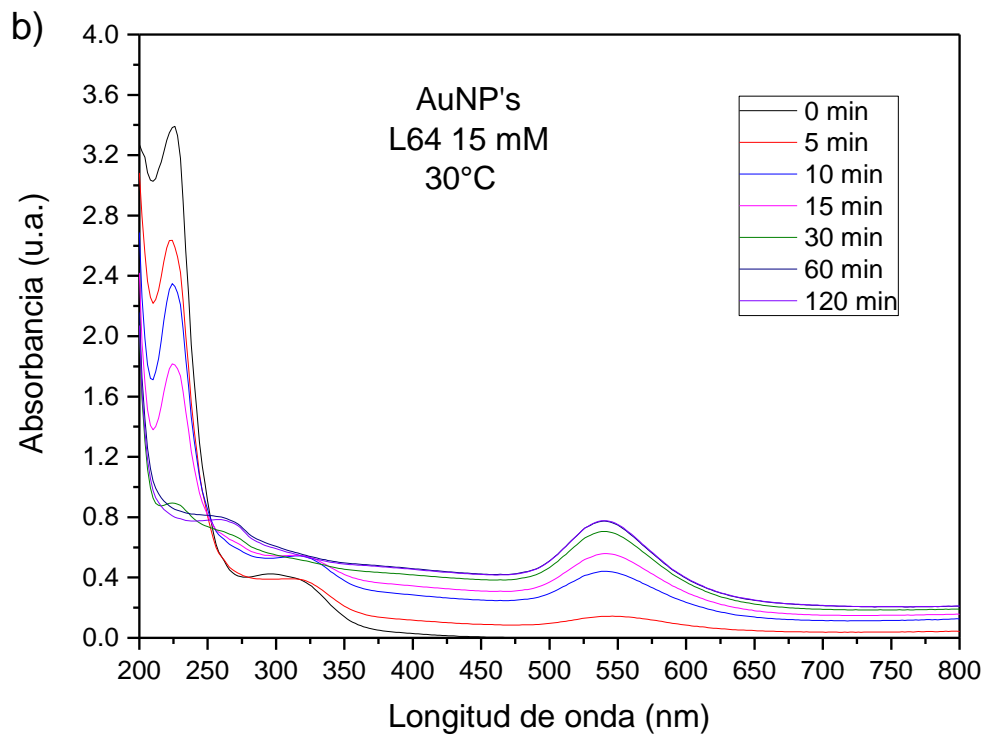


## 3.2 Síntesis de AuNP's con Pluronic L-64

### 3.2.1 Síntesis de nanopartículas

Se realizaron pruebas adicionales para sintetizar nanopartículas de oro utilizando otro copolímero tribloque, Pluronic L-64. Estas pruebas se llevaron a cabo a 30°C para concentraciones de 5, 15 y 30 mM de Pluronic L-64. Cabe destacar que estas pruebas solo se realizaron utilizando la técnica con goteo ya que exhibió mejores resultados en la degradación del 4-NP como se mostró anteriormente. Utilizando espectroscopia de UV-Vis se pudo monitorear el proceso de síntesis para las nanopartículas.





**Figura 3.13** Espectros de absorción para la síntesis de AuNP's con Pluronic L-64 a a) 5 mM, b) 15 mM y c) 30 mM

Con base en los espectros de la **Figura 3.13** se observó como la reducción de la banda en 220 nm perteneciente a los iones de Au (III) disminuye cuando la concentración del polímero aumenta, de la misma forma se observa la aparición de otra banda en aproximadamente 320 nm concerniente a lo que indica Kullar (2011) [48] como la formación de una banda de transferencia de carga (LMCT) más estable, causada por un fuerte potencial de reducción, la cual presenta una mayor absorbancia cuando se aumenta la concentración del polímero, correspondiente a Au (I), ésta nueva banda presentada en la síntesis de AuNP's podría tener efectos en la degradación de los contaminantes.

Por otra parte, la banda plasmonica en aproximadamente 550 nm aproximadamente, indica la formación de las AuNP's y presenta una mayor intensidad a una concentración media (15 mM). El porcentaje de las unidades PPO y PEO presentes en el polímero son importantes tanto en la estabilización como en la reducción de los iones [41] por lo que a concentraciones bajas la reacción no fue optima.

Basados en estos resultados, el oro metálico con presencia de iones de Au (I) prometen actividad fotocatalítica en la reducción del 4-NP por lo que este estudio queda abierto a siguientes pruebas experimentales. Por otro lado, la presencia de Au(I) se ha utilizado en diversos campos e investigaciones destacando su uso en moldes para el diseño de complejos de metales luminiscentes [87] o en sondas bioluminiscentes que utilizan Au(III)/Au(I) basadas en hidroaminación intramolecular para aplicaciones en bioimagen [88].

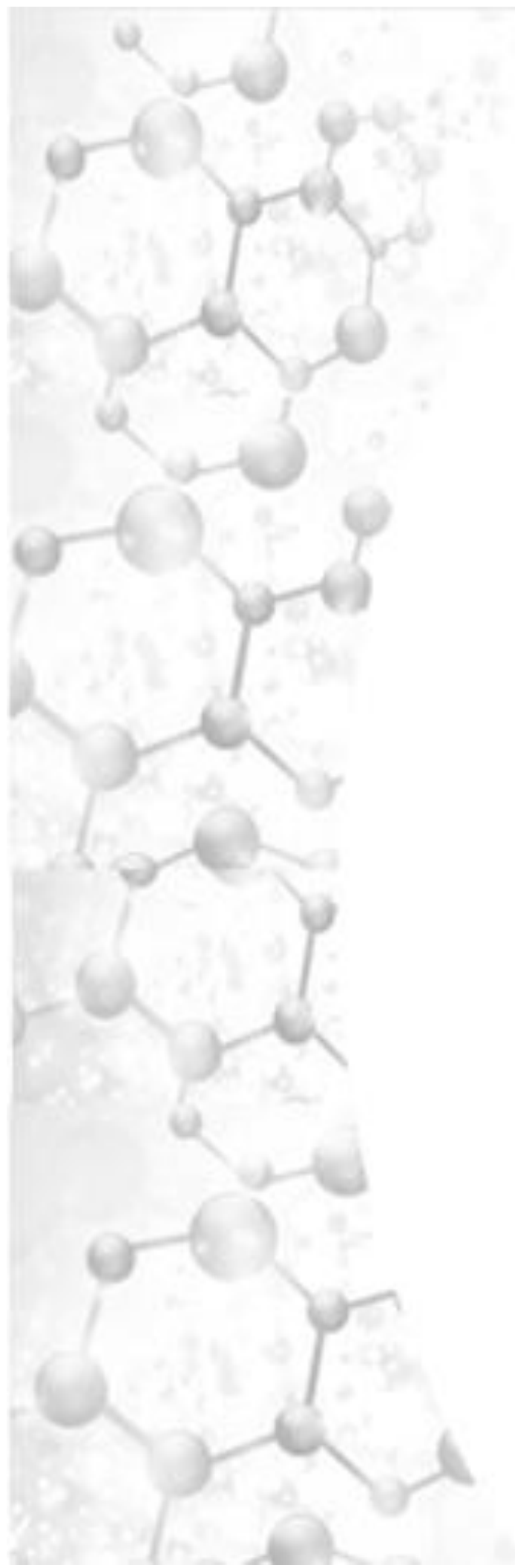
## CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

Con el desarrollo de este proyecto se logró la síntesis de nanopartículas de oro de manera exitosa por medio de reducción química utilizando como agente reductor y estabilizante el copolímero F-127. El seguimiento de la formación de las nanopartículas se llevó a cabo mediante espectrofotometría de UV-Vis observando el comportamiento de la banda de absorción generada en  $\sim 550$  nm, en donde se presentó una variación de intensidad como consecuencia del tamaño, forma y técnica en el empleo de la solución de la sal de oro. Cabe destacar que, aunque la diferencia en intensidad máxima es mínima empleando una técnica de goteo en comparación con una técnica sin goteo en la adición de la sal de oro, los resultados en la evaluación fotocatalítica de las nanopartículas de oro exhibieron una gran diferencia. Además, mediante el análisis con la técnica DLS se pudo observar otra diferencia importante entre ambas técnicas mostrando un tamaño promedio de 10.5 nm para la síntesis mediante la técnica con goteo y de 49 nm para la síntesis mediante la técnica sin goteo. Por otra parte, se observó la relación de la energía necesaria para la generación del plasmón con el tamaño de partícula, en el caso de las nanopartículas sintetizadas con goteo en donde se obtuvo un menor tamaño, la energía requerida para la formación de las mismas fue mayor en comparación a las partículas sintetizadas sin goteo como lo indica la literatura.

Mediante la degradación del contaminante 4-Nitrofenol se evaluó la actividad fotocatalítica de dichas AuNP's. Es importante mencionar que se empleó el  $NaBH_4$  para la reducción de 4-Nitrofenol a iones de 4-Nitrofenolato para llevar a cabo la degradación del contaminante. Al adicionar las AuNP's se observó que, en los primeros minutos de la reacción, la degradación del contaminante es mayor utilizando la técnica con goteo en comparación con la técnica sin goteo. Analizando el proceso de degradación, es posible que éste se lleve a cabo en dos pasos, siendo los primeros minutos cruciales para definir la velocidad de reacción con la adsorción del  $BH_4^-$  y el 4-Nitrofenolato en la superficie de las nanopartículas, conociendo así, la constante de velocidad de reacción.

Como se mencionó anteriormente las nanopartículas sintetizadas mediante la técnica con goteo mostraron una mejor actividad fotocatalítica de aproximadamente el 54.6 % de degradación, sin embargo, no logran reducir más al 4-nitrofenol, por lo que con base en la experiencia adquirida y de acuerdo a lo que reporta la literatura se sugiere aumentar la temperatura para obtener tamaños de partículas más pequeños ya que se ha demostrado que con tamaños de partícula de aproximadamente 5 nm se logra una reducción del 4-NP de hasta el 90% de degradación.

Por otra parte, mediante los resultados obtenidos con la síntesis de AuNP's utilizando el copolímero tribloque Pluronic L-64, se sugiere evaluar su actividad catalítica en la reducción del 4-Nitrofenol y de este modo observar los efectos de la presencia y relación del oro metálico respecto a los iones de oro con valencia (III) y (I), pudiendo generar un proyecto viable al aumentar la eficiencia catalítica en la reducción del 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol.



# REFERENCIAS

- [1] D. Mateo, P. Morales, A. Ávalos, and A. Haza, "Nanopartículas de oro: aplicaciones y citotoxicidad in vitro," *Acta toxicológica argentina*, vol. 21, no. 2, pp. 102–109, 2013.
- [2] V. F. Gómez, "Nanopartículas Metálicas Y Sus Aplicaciones," *Portal Innovación y Cienc.*, 2016, [Online]. Available: [https://innovacionyciencia.com/documentos/nanoparticulas\\_metalicas\\_y\\_sus\\_aplicaciones.pdf](https://innovacionyciencia.com/documentos/nanoparticulas_metalicas_y_sus_aplicaciones.pdf).
- [3] N. A. Cortez, S. V. García, F. Paraguay, and A. Licea, "Synthesis of gold nanoparticles using poly(ethyleneglycol)-b-poly(N,N-diethylaminoethylmethacrylate) as nanoreactors," *Polym. Bull.*, p. 18, 2017, doi: 10.1007/s00289-017-1906-5.
- [4] Organización Meteorológica Mundial, "El Agua," *wmo.int*, 2019. <https://public.wmo.int/es/nuestro-mandato/el-agua>.
- [5] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación, "ECOLOGIA Y ENSEÑANZA RURAL," 1996. ECOLOGIA Y ENSEÑANZA RURAL.
- [6] Comisión Nacional del Agua, "Usos del agua," *gob.mx/conagua*, 2018. <https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/usos-del-agua>.
- [7] Comisión Nacional del Agua, "Calidad del agua," *gob.mx/conagua*, 2019. <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>.
- [8] H. Maguey, "Crisis Agua Industrial," México, 2018. [Online]. Available: <https://www.gaceta.unam.mx/crisis-agua-industria/>.
- [9] Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental AC, "Contaminante," *agua.org*, 2017. <https://agua.org.mx/glosario/contaminante/>.
- [10] Carl Roth, "4- Nitrofenol," España, 2019. [Online]. Available:

<https://www.carlroth.com/medias/SDB-6524-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyODIwNzR8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZWUvaGJmLzgzNTA5MjY5MDEyNzgucGRmfGUwZTBIMDgzYzUyOWE1ZGM3MDViYWQ2YzBIMWQzMjhYmYwZml5NzhkMWE3MDFiOWQ5NTVi>

- [11] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, “Nitrofenoles,” *atsdr.cdc.gov*, 2016. [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs50.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs50.html).
- [12] J. R. C. Garzón, “Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana Webber var azul,” *Univ. Pontif. Javeriana*, pp. 1–137, 2009, [Online]. Available: <http://repository.javeriana.edu.co/bitstream/10554/8222/1/tesis217.pdf>.
- [13] Comisión Nacional del Agua, “Ley de Aguas Nacionales y su Reglamento,” *Subdir. Gen. Jurídica*, pp. 1–209, 2012.
- [14] CONAGUA, “Normas Oficiales Mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996 NOM-002-SEMARNAT-1996 NOM-003-SEMARNAT-1997,” p. 65, 1997.
- [15] Diario Oficial de la Federación, “Proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996,” *dof.gob.mx*, 2018. [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5510140&fecha=05/01/2018](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5510140&fecha=05/01/2018).
- [16] Condorchem Envitech, “Tratamiento de aguas residuales industriales,” *condorchem.com*, 2020. <https://condorchem.com/es/tratamiento-de-aguas-residuales-industriales/>.
- [17] L. F. Barrios, L. F. Gaviria, E. A. Agudelo, and S. A. Cardona, “Tecnologías Para La Remoción De Colorantes Y Pigmentos Presentes En Aguas Residuales,” *Dyna*, vol. 82, no. 191, pp. 118–126, 2015, doi: 10.15446/dyna.v82n191.42924.



- [18] M. J. Kaifer, "Tratamientos Físico-químicos de residuos," p. 46, 2006, [Online]. Available: [http://api.eoi.es/api\\_v1\\_dev.php/fedora/asset/eoi:45774/componente45772.pdf](http://api.eoi.es/api_v1_dev.php/fedora/asset/eoi:45774/componente45772.pdf).
- [19] A. J. J. Garcés, Giraldo Luis Fernando Mejía, Franco Edwin Alejandro Santamaría, "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, no. 1, pp. 83–92, 2004.
- [20] S. Monge, A. Torres, R. Ribeiro, A. Silva, and C. Bengoa, *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*. 2018.
- [21] E. M. De Souza, S. De Bortoli Cassiani, H. Silvia, and F. Menezes da Silva, "Catálisis," p. 53, 2014, doi: 10.1590/1518-8345.0000.2866.
- [22] S. H. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, vol. 42, no. 10. 2008.
- [23] G. M. Hincapié-Mejía, D. Ocampo, G. M. Restrepo, and J. M. Marín, "Fotocatalisis heterogénea y foto-fenton aplicadas al tratamiento de aguas de lavado de la producción de biodiesel," *Inf. Tecnol.*, vol. 22, no. 2, pp. 33–42, 2011, doi: 10.4067/S0718-07642011000200005.
- [24] M. I. Litter, "Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems.," *Elsevier*, pp. 0–89, 1999.
- [25] M. Bermejo, "Fotocatalisis y su capacidad descontaminante. Aplicacion en gran vía," *Fotocatalizador*, vol. 1, p. 47, 2018, [Online]. Available: [http://oa.upm.es/49612/1/TFG\\_Bermejo\\_Fernandez\\_Marina.pdf](http://oa.upm.es/49612/1/TFG_Bermejo_Fernandez_Marina.pdf).
- [26] J. Blanco, S. Malato, C. Estrada, E. Bandala, S. Gelover, and T. Leal, "Purificación de Aguas por Fotocatalisis Heterogénea: Estado del Arte," *Elimin. Contam. por Fotocatalisis Heterogénea*, p. 39, 2015, doi: 10.4067/S0717-92002005000200009.

- [27] F. Gomollón, "Catálisis, Catálisis homogénea y heterogénea," *ISQCH*, 2012. <https://wp.me/p2gYQV-bG>.
- [28] P. Van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis - Understanding the Art*. Ámsterdan: Kluwer Academic Publisher, 2004.
- [29] V. Escobar, "Fotocatalizadores, una alternativa para degradación de contaminates - Conacyt - | La Crónica de Hoy," *Crónica.com.mx*, pp. 1–6, 2016, [Online]. Available: <http://www.cronica.com.mx/notas/2016/988450.html>.
- [30] K. Stenhouse, J. Hanania, and J. Donev, "Band gap," *University of Calgary*, 2015. [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band\\_gap](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap).
- [31] Georgia State University, "Band Theory of solids," *HyperPhysics*, 2016. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/band.html#c6>.
- [32] C. E. W. Gutiérrez, "Las NANOPARTÍCULAS : pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen?," *Contacto Nucl.*, pp. 24–29, 2005, [Online]. Available: [http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/39 NANOPARTICULAS.pdf](http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/39_NANOPARTICULAS.pdf).
- [33] G. N. Echevarria, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro.," 2015.
- [34] M.-C. Daniel and D. Astruc, "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.," *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 293–346, 2004, doi: 10.1021/cr030698+.
- [35] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragó, and M. A. Latí, "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 20, 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa60f3.

- [36] S. Link and M. A. El-Sayed, "Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 40, pp. 8410–8426, 1999, doi: 10.1021/jp9917648.
- [37] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
- [38] P. Ghosh, G. Han, M. De, C. K. Kim, and V. M. Rotello, "Gold nanoparticles in delivery applications," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 11, pp. 1307–1315, 2008, doi: 10.1016/j.addr.2008.03.016.
- [39] Red Madrileña de Tratamientos Avanzados con Contaminantes no Biodegradables, "Las versátiles aplicaciones de las nanopartículas de oro," *REMTAVARES*, 2012.  
<https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2012/01/30/131723>.
- [40] Y. Dai, Y. Li, and S. Wang, "ABC triblock copolymer-stabilized gold nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol," *J. Catal.*, vol. 329, pp. 425–430, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.06.006.
- [41] T. Sakai and P. Alexandridis, "Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous pluronic block copolymer solutions at ambient temperature," *Langmuir*, vol. 20, no. 20, pp. 8426–8430, 2004, doi: 10.1021/la049514s.
- [42] H. Feng, X. Lu, W. Wang, N. Kang, J. W. Mays, and W. Wang, "Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 494, p. 31, 2017, doi: 10.3390/polym9100494.
- [43] A. Rivas, "Estudio de la factibilidad técnica de las rutas de polimerización de copolímeros anfífilicos di- y tri- bloque y sus aplicaciones en la obtención de

metamateriales.,” 2012.

- [44] R. C. Pasquali, D. A. Chiappetta, and C. Bregni, “Los Copolímeros en Bloques Anfífilicos y sus Aplicaciones Farmacéuticas,” vol. 24, no. 4, 2005.
- [45] H. Heinz *et al.*, “Surface Science Reports Nanoparticle decoration with surfactants : Molecular interactions , assembly , and applications,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 72, no. 1, pp. 1–58, 2017, doi: 10.1016/j.surfrep.2017.02.001.
- [46] Sigma Aldrich, “Pluronic F-127,” *sigmaaldrich.com*, 2019.  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p2443?lang=es&region=MX>.
- [47] De Wolf Chemical, “Pluronic L-64,” *dewolfchemical.com*, 2019.  
<https://dewolfchem.com/shop/pluronic-l64/#tab-description>.
- [48] P. Khullar *et al.*, “Tuning the Shape and Size of Gold Nanoparticles with Triblock Polymer Micelle Structure Transitions and Environments ¥,” *J. Phys. Chem.*, pp. 1–13, 2011, doi: 0.1021/jp201712a.
- [49] C. Deraedt *et al.*, “Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 91, pp. 14194–14196, 2014, doi: 10.1039/c4cc05946h.
- [50] W. Yan *et al.*, “Facile and green synthesis of cellulose nanocrystal-supported gold nanoparticles with superior catalytic activity,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 140, pp. 66–73, 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.12.049.
- [51] X. Zhao, Z. Li, Y. Deng, Z. Zhao, X. Li, and Y. Xia, “Facile Synthesis of Gold Nanoparticles with Alginate and Its Catalytic Activity for Reduction of,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 557, p. 11, 2017, doi: 10.3390/ma10050557.
- [52] Y. Dai, T. Ren, Y. Wang, and X. Zhang, “The synergistic effect of nitrogen atoms and triblock structure on stabilizing gold nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol,” *Gold Bull*, vol. 50, pp. 123–129, 2017, doi:

10.1007/s13404-017-0204-1.

- [53] N. Berahim, W. J. Basirun, B. F. Leo, and M. R. Johan, "Synthesis of Bimetallic Gold-Silver (Au-Ag) Nanoparticles for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol," *Catalyst*, vol. 18, no. 412, p. 16, 2018, doi: 10.3390/catal18100412.
- [54] C. Dwivedi, A. Chaudhary, S. Srinivasan, and C. K. Nandi, "Polymer Stabilized Bimetallic Alloy Nanoparticles : Synthesis and Catalytic Application," *Colloid Interface Sci. Commun.*, vol. 24, no. March, pp. 62–67, 2018, doi: 10.1016/j.colcom.2018.04.001.
- [55] D. C. Santos, V. C. De Souza, I. F. Gimenez, and Z. Teixeira, "Triblock copolymer-mediated synthesis of catalytically active gold nanostructures," *J Nanopart Res*, vol. 20, no. 105, p. 13, 2018.
- [56] S. Gu, S. Wunder, Y. Lu, M. Ballau, R. Fenger, and K. Rademann, "Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4 - Nitrophenol by Metallic Nanoparticles," *J. Phys. Chem.*, p. 18, 2014, doi: 0.1021/jp5060606.
- [57] N. Bingwa *et al.*, "Synergistic effects of Gold-Palladium nanoalloys and reducible supports on the catalytic reduction of 4-nitrophenol Synergistic effects of Gold-Palladium nanoalloys and reducible supports on the catalytic reduction of 4-nitrophenol," *Langmuir*, p. 28, 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b00903.
- [58] S. Arora, P. Kapoor, and M. Lal, "Catalytic studies of palladium nanoparticles immobilized on alumina synthesized by a simple physical precipitation method," *Reac Kinet Mech Cat*, vol. 99, pp. 157–165, 2010, doi: 10.1007/s11144-009-0126-x.
- [59] X. Liu *et al.*, "Gold Nanoparticles Stabilized by 1 , 2 , 3-Triazolyl Dendronized Polymers as Highly Efficient Nanoreactors for the Reduction of 4-Nitrophenol," *Catal. Letters*, vol. 149, no. 2, pp. 544–551, 2019, doi:

10.1007/s10562-019-02662-5.

- [60] N. Ullah, A. Hameid, D. Li, Q. Wang, and Q. Wei, "One-pot green synthesis of gold nanoparticles and its supportive role in surface activation of non-woven fibers as heterogeneous catalyst," *Colloids and Surfaces*, vol. 571, no. January, pp. 101–109, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.03.076.
- [61] M. Khoshnamvand, Z. Hao, C. Huo, and J. Liu, "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol pollutant and in vitro antioxidant assay of gold nanoparticles synthesized from *Apium graveolens* leaf and stem extracts," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 4, pp. 2433–2442, 2020, doi: 10.1007/s13762-020-02632-0.
- [62] Y. Zhu *et al.*, "The synthesis of highly active carbon dot-coated gold nanoparticles via the room-temperature in situ carbonization of organic ligands for 4-nitrophenol reduction," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 33, pp. 19419–19424, 2020, doi: 10.1039/d0ra02048f.
- [63] N. A. Díaz *et al.*, "Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas," España, 2010. [Online]. Available: [https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08\\_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf](https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf).
- [64] Universidad de Alicante, "Espectroscopía ultravioleta visible," 2020. <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>.
- [65] Malvern Panalytical, "Dispersión de Luz Dinámica (DLS)," *malvernpanalytical.com*, 2020. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>.
- [66] CFATA-UNAM, "Laboratorio de Dispersión de Luz," 2020.

[http://www.fata.unam.mx/servicios/dispersion\\_luz/info#:~:text=La t3cnica de Dispersi3n de,o suspendidas en un l3quido.&text=Este es el principio en,de Dispersi3n de Luz L3ser.](http://www.fata.unam.mx/servicios/dispersion_luz/info#:~:text=La t3cnica de Dispersi3n de,o suspendidas en un l3quido.&text=Este es el principio en,de Dispersi3n de Luz L3ser.)

- [67] M. M. Nigra, J.-M. Ha, and A. Katz, "Catalysis Science & Technology 4-nitrophenol using gold nanoparticle catalysts †," *Catal. Sci. & Technol.*, p. 8, 2013, doi: 10.1039/c3cy00298e.
- [68] T. Sakai, Y. Horiuchi, P. Alexandridis, T. Okada, and S. Mishima, "Block copolymer-mediated synthesis of gold nanoparticles in aqueous solutions : Segment effect on gold ion reduction , stabilization , and particle morphology," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 394, pp. 124–131, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2012.12.003.
- [69] D. S. B. Gomes *et al.*, "New insights on the formation of gold nanoparticles and Pluronic nanocomposites : Kinetics and thermodynamics parameters," *J. Mol. Liq.*, vol. 268, pp. 181–189, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.07.042.
- [70] Instituto Nacional del C3ncer, "Micela," *cancer.gov*, 2020. <https://www.cancer.gov/espanol/publicaciones/diccionario/def/micela>.
- [71] M. S. Bakshi, A. Kaura, P. Bhandari, G. Kaur, K. Torigoe, and K. Esumi, "Synthesis of colloidal gold nanoparticles of different morphologies in the presence of triblock polymer micelles," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 5, pp. 1405–1410, 2006, doi: 10.1166/jnn.2006.196.
- [72] S. Link and M. A. El-Sayed, "Optical Spectroscopy of Surface Plasmons in Metal Nanoparticles," in *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties*, 1st ed., V. Klimov, Ed. New York: Taylor & Francis Group, 2005, pp. 400–462.
- [73] R. Comparelli, T. Placido, N. Depalo, E. Fanizza, M. Striccoli, and M. L. Curri, "Synthesis and Surface Engineerig of Plasmonic Nanoparticles," in *Active Plasmonic Nanomaterials*, 1st ed., L. De Sio, Ed. Floria: Taylor &

Francis Group, 2016, pp. 36–82.

- [74] B. De Lamo, “Obtención y caracterización de nanopartículas de oro a partir de mostos,” Universidad de Valladolid, 2015.
- [75] C. López, “La teoría de bandas explica la conducción eléctrica,” *Cultura Científica*, 2020. <https://culturacientifica.com/2020/04/21/la-teoria-de-bandas-explica-la-conduccion-electrica/>.
- [76] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [77] A. . Escobedo, E. . Sanchez, and U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures,” *Rev. Mex. Física*, vol. 53, no. 5, pp. 18–22, 2007.
- [78] C. M. Soukoulos, *Photonic Band Gap Materials*. Massachusetts U.S.A: Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [79] M. E. Calafat, “Nanomateriales: el tamaño de los materiales tiene importancia,” *Departamento Ciencia de Materiales APM*, 2012. <https://www.madrimasd.org/blogs/ingenieriamateriales/2012/04/20/380/>.
- [80] J. Pozuelo de Diego, “Cinética química, termodinámica y equilibrio,” *Oper Course Ware, Universidad Carlos III de Madrid*, 2015. <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material-de-clase/tema-5.-cinetica-quimica-termodinamica-y-equilibrio-i>.
- [81] O. A. El Seoud, W. J. Baader, and E. L. Bastos, *Practical Chemical Kinetics in Solution*. 2016.
- [82] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering*, Second edi. New York, 1987.



- [83] N. Garg, S. Bera, L. Rastogi, A. Ballal, and M. V. Balaramakrishna, "Synthesis and characterization of L-asparagine stabilised gold nanoparticles: Catalyst for degradation of organic dyes," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 232, p. 118126, 2020, doi: 10.1016/j.saa.2020.118126.
- [84] D. Garcia, "¿Qué es el pH?," *Cultura Científica*, 2018. <https://culturacientifica.com/2019/11/28/que-es-el-ph/>.
- [85] S. H. Avalos, "Reacciones de oxidación-reducción," vol. 4, no. 2, pp. 349–351, 2007, [Online]. Available: [http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia\\_archivos/bases quimicas/TEMA 13.pdf](http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia_archivos/bases quimicas/TEMA 13.pdf).
- [86] J. A. Reyes, "Reacciones de Oxidacion y Reducción," *Univ. Alicant.*, no. 0, pp. 1–4, 2018.
- [87] J.-B. Wang, Q.-Q. Wu, Y.-Z. Min, Y.-Z. Liu, and SongQin-Hua, "A novel fluorescent probe for Au(iii)/Au(i) ions based on an intramolecular hydroamination of a Bodipy derivative and its application to bioimaging," *Chem. Commun.*, no. 48, pp. 744–746, 2012, doi: <https://doi.org/10.1039/C1CC16128H>.
- [88] I. Strelnik *et al.*, "A stimuli-responsive Au(i) complex based on an aminomethylphosphine template: synthesis, crystalline phases and luminescence properties," *CrystEngComm*, no. 39, p. 7629.7635, 2016, doi: <https://doi.org/10.1039/C6CE01272H>.