



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE  
PLATA MEDIANTE LA HIDROGENACIÓN DEL 4-NITROFENOL”**

**TESIS PROFESIONAL**

**Que para obtener el Título de:**

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**VALERIA PASTRANA REYES**

**DIRECTORA INTERNA DE TESIS:**

**DRA. NANCY TEPALE OCHOA**

**DIRECTOR EXTERNO DE TESIS:**

**DR. ISMAEL SANTOS RAMOS**

**Puebla, Puebla.**

**Noviembre de 2024**

## ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 Justificación .....	12
1.2 Hipótesis .....	12
1.3 Objetivos .....	12
1.3.1 Objetivo General.....	12
1.3.2 Objetivos Particulares .....	12
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES .....	14
2.1 Nanociencia y nanotecnología .....	14
2.2 Nanopartículas.....	14
2.2.1 Nanopartículas de Plata.....	15
2.2.2 Aplicaciones de nanopartículas de plata.....	16
2.2.3 Plasmón de superficie.....	16
2.2.4 Propiedades fisicoquímicas de la plata.....	17
2.2.5 Métodos de Síntesis de Nanopartículas de Plata .....	18
2.2.6 Funcionalización de NpsAg .....	19
2.3 Catálisis homogénea y heterogénea.....	19
2.4 Reactivo 4-nitrofenol .....	21
2.4.1 Aplicaciones.....	21
2.5 Síntesis del 4-aminofenol.....	22
2.5.1 Reducción de grupo Nitro a grupo Amino, a partir del fenol .....	22
2.5.2 Reducción de grupo Nitro a grupo Amino, a partir del nitrobencono.....	23
2.5.3 Reducción de grupo Nitro a grupo Amino, a partir del 4-nitrofenol .....	23
2.6 Usos del 4-aminofenol .....	24
2.7 Técnicas de caracterización.....	25

2.7.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) .....	25
2.7.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS) .....	26
2.7.3 Potencial Zeta .....	26
2.7.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) .....	27
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	29
3.1 Materiales y Reactivos Utilizados.....	29
3.2 Equipos menores de laboratorio .....	30
3.3 Síntesis de las nanopartículas de plata.....	30
3.4 Estudio de la estabilidad de la solución de NaBH <sub>4</sub> mediante pH y espectroscopia UV-Vis.....	31
3.5 Preparación de soluciones estándar de 4-NP y 4-AP para obtener las curvas de calibración.....	32
3.6 Estudio de la hidrogenación de 4-NP con diferentes concentraciones de NaBH <sub>4</sub> .....	34
3.7 Estudio de la actividad catalítica de las NpsAg mediante la hidrogenación de 4-NP a 4-AP .....	34
3.8 Técnicas de caracterización.....	35
CAPÍTULO IV. RESULTADOS.....	37
4.1 Síntesis de las NpsAg .....	37
4.1.1 UV-Vis.....	37
4.1.2 DLS y Potencial Zeta .....	38
4.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	40
4.2 Estudio de la estabilidad de la solución de NaBH <sub>4</sub> mediante pH y espectroscopia UV-Vis.....	41
4.3 Obtención de las curvas de calibración.....	42
4.3.1 4-nitrofenol.....	42

4.3.2 4-nitrofenolato .....	43
4.3.3 4-aminofenol .....	44
4.4 Estudio de la reducción de 4-NP con NaBH <sub>4</sub> sin nanopartículas .....	46
4.5 Estudio de la hidrogenación de 4-NP con NaBH <sub>4</sub> y NpsAg .....	51
CAPÍTULO V CONCLUSIONES .....	58
BIBLIOGRAFÍA .....	59

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2. 1</b> Estructura cristalina de la plata. ....	18
<b>Figura 2. 2</b> Esquema de la energía de activación con y sin catalizador. ....	20
<b>Figura 2.3</b> Estructura tridimensional de 4-nitrofenol [elaboración propia]. ....	21
<b>Figura 2. 4</b> Estructura del 4-aminofenol [elaboración propia].....	22
<b>Figura 2. 5</b> Mecanismo de síntesis del 4-AP a partir del fenol [elaboración propia]. .....	23
<b>Figura 2. 6</b> Mecanismo de síntesis del 4-AP a partir del nitrobenzeno [elaboración propia].....	23
<b>Figura 2. 7</b> Mecanismo de síntesis del 4-AP a partir del 4-nitrofenol [elaboración propia]. ....	24
<b>Figura 2. 8</b> Mecanismo de síntesis del paracetamol a partir del 4-AP [elaboración propia]. ....	24
<b>Figura 3.1.</b> Equipos utilizados a) Parrilla de calentamiento con agitación magnética para la redispersión de NpsAg (CORNING PC 420D) b) Centrifuga HERML E Z36K con capacidad de 25,000 rpm para el lavado de NpsAg. ....	30
<b>Figura 3.2.</b> Proceso de limpieza de NpsAg a) NpsAg después de la síntesis y b) NpsAg después de centrifugar.....	31
<b>Figura 3.3.</b> Estabilidad de la hidrólisis de $\text{NaBH}_4$ a) Solución de DI + $\text{NaBH}_4$ 0.2 M y b) Medición de la variación del pH de la reacción. ....	32
<b>Figura 3.4.</b> Soluciones estándar de 4-NP a diferentes concentraciones para la curva de calibración.....	33
<b>Figura 3.5.</b> Reacción de hidrogenación de 4-NP a) solución de 4-NPO formado a partir de 4-NP 0.2 M + $\text{NaBH}_4$ y b) formación de 4-AP a partir de 4-NP 0.2 mM + $\text{NaBH}_4$ + 0.250 mL de NpsAg. ....	35

<b>Figura 3.6.</b> Equipos de caracterización, a) Microscopio electrónico de barrido, b) Espectrofotómetro de UV-Vis Cary 100 y c) Dispersión dinámica de luz y Z-Sizer, ZS90 [elaboración propia].....	36
<b>Figura 4.1.</b> Espectro de absorción de UV-Vis de la síntesis de nanopartículas de plata.....	38
<b>Figura 4.2.</b> Esquema de la reacción de la síntesis de NpsAg.....	38
<b>Figura 4.3.</b> Análisis de las NpsAg en solución coloidal, a) distribución del diámetro hidrodinámico (DLS), b) histograma de las mediciones de potencial zeta y c) representación de la interacción electroestáticas en la superficie de las NpsAg y el grupo sulfonato del BSPP. ....	39
<b>Figura 4.4.</b> Análisis de la síntesis de las NpsAg, a) imagen SEM a 10,000X de las NpsAg e inserto del histograma de la distribución de tamaños y b) micrografía SEM a 50,000X de las NpsAg. ....	41
<b>Figura 4.5.</b> Análisis de la estabilidad del NaBH <sub>4</sub> , a) Espectro de absorción de UV-Vis y b) gráfico de la tendencia de la absorbancia y el pH con el tiempo. ....	42
<b>Figura 4.6.</b> Análisis por espectroscopia de UV-Vis del 4-NP a) Espectros de absorción del 4-NP a diferentes concentraciones y b) curva de calibración de los datos obtenidos.....	43
<b>Figura 4.7.</b> Análisis por espectroscopia de UV-Vis del 4-nitrofenolato, a) Espectros de absorción del 4-nitrofenolato a diferentes concentraciones y b) curva de calibración de los datos obtenidos.....	44
<b>Figura 4.8.</b> Análisis por espectroscopia de UV-Vis del 4-AP, a) Espectros de absorción del 4-AP a diferentes concentraciones y b) curva de calibración de los datos obtenidos.....	45
<b>Figura 4.9.</b> Espectros del 4-NP más la adición de NaBH <sub>4</sub> para las concentraciones de a) 0.0002 M, b) 0.0200 M, c) 0.1000 M y d) 0.2000 M.....	49

<b>Figura 4.10.</b> Gráficas de las relaciones C/Co para los compuestos orgánicos después de la reacción de hidrogenación, a) 4-AP (231 nm), b) 4-AP (297 nm) y c) 4-NPO (401 nm).....	50
<b>Figura 4.11.</b> Comparación de los espectros de absorción de la reacción de hidrogenación del 4-NP usando a) agente reductor 0.5 mL NaBH <sub>4</sub> a una concentración 0.200 M y b) 2 mL de NpsAg.....	51
<b>Figura 4.12.</b> Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 0.125 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de NaBH <sub>4</sub> , a) 4-NPO y b) 4-AP.....	52
<b>Figura 4.13.</b> Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 0.250 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de NaBH <sub>4</sub> , a) 4-NPO y b) 4-AP.....	53
<b>Figura 4.14.</b> Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 0.500 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de NaBH <sub>4</sub> , a) 4-NPO y b) 4-AP.....	54
<b>Figura 4.15.</b> Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 1.000 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de NaBH <sub>4</sub> , a) 4-NPO y b) 4-AP.....	55
<b>Figura 4.16.</b> Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 2.000 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de NaBH <sub>4</sub> , a) 4-NPO y b) 4-AP.....	56
<b>Figura 4.17</b> Esquema del mecanismo propuesto para la reacción de hidrogenación de 4-NP a 4-AP, a) sin uso de catalizador y b) con NpsAg como catalizador. [elaboración propia].....	57

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3.1.</b> Tabla de materiales y reactivos utilizados.....	29
<b>Tabla 3.2.</b> Concentraciones estándar de los compuestos 4-nitrofenol y 4-aminofenol obtenidas a partir de una solución madre y utilizadas para realizar la curva de calibración. ....	32
<b>Tabla 4. 1</b> Valores de la ordenada al origen (a), la pendiente (b) y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) obtenidos a partir de la regresión lineal de las diferentes bandas de absorción de 4-NP.....	45
<b>Tabla 4. 2</b> Compuestos formados por la hidrólisis del $\text{NaBH}_4$ .....	47

## Resumen

Los compuestos orgánicos nitroaromáticos presentes en los cuerpos de agua son considerados altamente tóxicos y deben ser eliminados para mitigar el problema del agua. Sin embargo, algunos compuestos se pueden transformar en compuestos menos tóxicos o usarlos como precursores de otros compuestos. Las nanopartículas de plata (NpsAg) desempeñan un papel importante como catalizadores, gracias a su área superficial, incrementando de manera significativa la velocidad de la reacción. En esta investigación se presenta la hidrogenación del 4-NP a 4-AP en presencia del  $\text{NaBH}_4$  y de manera más rápida usando NpsAg. Los resultados de SEM muestran NpsAg con morfología cuasi esférica y tamaño promedio de 15 nm, mientras que, potencial zeta indica que las NpsAg tienen un potencial de -40 mV sugiriendo una alta estabilidad y una carga superficial negativa debida a los oxígenos que se encuentran unidos al grupo fosfato de la molécula del BSPP, aprovechando así esta molécula como agente estabilizador y como un agente funcionalizante. El estudio de la estabilidad de la hidrólisis del  $\text{NaBH}_4$  confirma la presencia de radicales (-OH) e hidrógeno en la solución para la formación del ion nitrofenolato y la hidrogenación del 4-NP. Mediante espectroscopia de UV-Vis se comprueba que usando una concentración de 0.2 M de  $\text{NaBH}_4$  se induce la hidrogenación del 4-NP 0.200 mM y se obtiene 4-AP en 20 horas. Mientras que, para las mismas condiciones de reacción y un volumen de 0.125 mL de NpsAg la reacción se lleva a cabo en 10 min. Por otro lado, a medida que se aumenta el volumen de NpsAg la reacción de hidrogenación se efectúa más rápido (3 min de reacción con 2 mL de NpsAg), demostrando así la actividad catalítica de las NpsAg.

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La presencia de compuestos aromáticos en las aguas residuales, incluido el 4-nitrofenol (4-NP), plantean riesgos considerables para la salud tanto de los seres humanos como de los ecosistemas. No obstante, compuestos como las aminas aromáticas son contaminantes orgánicos importantes, debido a que son productos secundarios precursores de muchos compuestos industriales utilizados para fabricar pinturas, recubrimientos, agroquímicos, cosméticos, productos químicos fotográficos, agentes quelantes y productos farmacéuticos, además de que este compuesto puede ser degradado por microorganismos [1, 2].

Es importante establecer un método que permita la transformación de compuestos orgánicos en productos de valor agregado [3]. Se han reportado métodos como la reducción química que utiliza catalizadores de estructuras orgánicas o catalizadores libres de metales, así como degradación fotoelectrocatalítica, reducción electroquímica y la hidrogenación catalítica con nanomateriales. La hidrogenación de nitrocompuestos alifáticos y aromáticos se puede realizar en procesos de fase líquida, mediante reducción metal/ácido y reducción electrolítica, estas rutas son difíciles de lograr en presencia de compuestos con enlaces C-H y el enlace O-H. No obstante, se ha observado que mediante la adición de nanopartículas metálicas se puede lograr la hidrogenación de compuestos orgánicos [4].

En las últimas décadas se han reportado un gran número de estudios para la reducción de 4-NP a 4-AP, mediante la reacción catalítica en fase líquida utilizando metales de transición, por ejemplo, Ni, Pd, Pt y combinaciones de estos [5]. Sin embargo, esta técnica presenta limitaciones en términos de formar productos de reacción tóxicos y desfavorables tales como azocompuestos [6].

Además, los métodos anteriores necesitan usar disolventes tóxicos, agentes reductores fuertes, metales caros como Au, Pt y Pd, alta presión, temperatura y la formación de subproductos indeseables [7]. Para resolver estos inconvenientes se ha planteado usar NpsAg, debido a que se pueden obtener aminoácidos aromáticos mediante la reducción en un solo paso de nitroaromáticos, así mismo el uso de

NpsAg es muy ventajoso con respecto a otros métodos, porque es barato, no tóxico, no genera subproductos nocivos y se lleva a cabo en condiciones ambientales [8].

Así mismo, se ha reportado otro método para transformar el 4-NP a 4-AP utilizando borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), al mismo tiempo se aprovecha como fuente de hidrógeno [9, 10]. No obstante, se menciona que la reacción de transformación no se llevó a cabo tan eficientemente al emplear otro agente reductor y otra fuente de hidrógeno [11]. Por otro lado, se hace mención en que se debe usar exceso de  $\text{NaBH}_4$  en la reducción de 4-NP, debido a que parte del  $\text{H}_2$  se libera al medio ambiente y parte queda disuelto en el solvente [12].

Para usar esta técnica normalmente se prepara una solución acuosa utilizando  $\text{NaBH}_4$  en exceso y un catalizador metálico como agente de transferencia de electrones. Una manera de estudiar la transformación del 4-NP y la formación del 4-AP es mediante espectroscopia UV-Vis debido a que los compuestos presentan bandas de absorción características en longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 318 nm (4-NP) y 300 nm (4-AP). Al adicionar el  $\text{NaBH}_4$  al 4-NP incrementa el pH de la solución, desprotonando el 4-NP para formar el ion 4-nitrofenolato (4-NPO); el cual presenta una banda de absorción en una  $\lambda = 400$  nm, este ion presenta la característica de ser de color amarillo claro y puede monitorearse espectrofotométricamente durante toda la reacción [13]. Así mismo, mediante la espectroscopía UV-Vis se puede analizar la actividad catalítica de las NpsAg y obtener el tiempo en que se lleva a cabo la hidrogenación del compuesto orgánico estudiado. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar las condiciones de reacción de la hidrogenación del 4-NP a 4-AP modificando las diferentes variables (concentración de  $\text{NaBH}_4$ , volumen de NpsAg) del sistema estudiado.

## **1.1 Justificación**

La hidrogenación del 4-NP a 4-AP se realiza para obtener compuestos menos tóxicos y con algún valor agregado, ya que el 4-AP es utilizado para la síntesis de algunos medicamentos, colorantes y pinturas. Sin embargo, los métodos convencionales presentan limitaciones, por lo tanto, se propone el uso de materiales nanoparticulados para incrementar la eficiencia de este proceso.

En este trabajo se propone la funcionalización de NpsAg por medio de un estabilizante, el bis(p-sulfonatofenil)fenilfosfina (BSPP) que mantendrá dispersas las NpsAg homogéneamente, garantizando una mayor velocidad del proceso de hidrogenación. En presencia de las NpsAg se utilizará una menor concentración de la fuente de hidrógeno ( $\text{NaBH}_4$ ) en comparación con la literatura ya reportada, por lo que la propuesta es obtener un método más eficiente.

## **1.2 Hipótesis**

La adición del estabilizante BSPP en la reacción de síntesis de NpsAg es importante para obtener un tamaño homogéneo y evitar aglomeraciones (por medio de repulsiones electroestáticas). Al utilizar catalizadores nanométricos se obtendrá una mayor área superficial específica, lo que generará un incremento en la actividad catalítica del proceso de hidrogenación del 4-NP a 4-AP.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo General**

Sintetizar nanopartículas de plata funcionalizadas para la aplicación como catalizador en el proceso de hidrogenación del 4-nitrofenol.

### **1.3.2 Objetivos Particulares**

1. Sintetizar NpsAg funcionalizadas con BSPP para la obtención de tamaños de partícula menores a 50 nm mediante el método de reducción química.

2. Caracterizar las NpsAg obtenidas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectrofotometría UV-Vis, Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y Potencial Zeta.
3. Estudiar la estabilidad de las concentraciones de soluciones acuosas de  $\text{NaBH}_4$  en el tiempo para evitar la degradación del compuesto en el proceso de hidrogenación.
4. Estudiar el efecto de la concentración del  $\text{NaBH}_4$  en el proceso de hidrogenación de 4-NP sin NpsAg.
5. Estudiar el efecto del volumen de NpsAg en la actividad catalítica del proceso de hidrogenación del 4-NP y comparar los resultados, con los del objetivo 4.

## **CAPÍTULO II. ANTECEDENTES**

### **2.1 Nanociencia y nanotecnología**

La Nanociencia y la Nanotecnología, como los nombres sugieren, forman un campo de investigación que trabaja en la escala nanométrica ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$ ). Fue en 1960, que el científico Richard Feynman anunció en su “célebre” frase “hay bastante espacio allí abajo”, que sería posible almacenar mucha información en nanocomponentes. Además, sabemos que en esos casos la velocidad de procesamiento aumenta considerablemente. Y, por otra parte, cuando el “pedacito se hace demasiado pequeño”, nuevas propiedades surgen, en vez de desaparecer [14, 15].

La nanociencia es la encargada de estudiar los fenómenos y la manipulación de materiales en el rango nanométrico, la nanotecnología por su parte se encarga del diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas ensamblados mediante el cuidado de la forma, el tamaño y las propiedades de los materiales [16].

### **2.2 Nanopartículas**

La nanotecnología es la encargada de manipular los materiales de manera adecuada para producir partículas de tamaño nanométrico que se encuentra entre 1 y 100 nm, empleando diversos métodos de síntesis, modificación de estructura y de tamaño. Las nanopartículas pueden ser de dimensión cero (0D), con sus 3 dimensiones en la escala nanométrica, como los puntos cuánticos; unidimensionales (1D) como el grafeno; bidimensionales (2D) como los nanotubos de carbono o bien, pueden ser tridimensionales (3D) y tener todos los parámetros como largo, ancho y alto mayor de 100 nm, como las matrices de nanotubos. Existen diferentes formas, tamaños y estructuras de las nanopartículas, estas pueden ser esféricas, cilíndricas, espirales, planas y formas irregulares [17].

Las partículas con tamaños nanométricos muestran propiedades peculiares y mejoradas como la distribución del tamaño de las partículas y la morfología que

comparándolas con sus respectivas partículas a mayores escalas no poseen. Las nanopartículas tienen propiedades tanto de soluto como de fase de partícula separada, así mismo, presentan una relación superficie-volumen que es entre un 35% y un 45% mayor que la de las partículas o átomos grandes. Esta propiedad extrínseca única de la superficie específica de las nanopartículas es un factor que contribuye obtener mejores propiedades intrínsecas, como una fuerte reactividad superficial dependiente del tamaño [18].

Los nanomateriales muestran diferentes efectos superficiales en comparación con los micro materiales o materiales en bulto principalmente por tres razones: (a) Los nanomateriales dispersos tienen un área superficial muy grande y un gran número de partículas por unidad de masa, (b) la proporción de átomos en la superficie del nanomaterial aumenta, y (c) los átomos presentes en la superficie de los nanomateriales tienen menos átomos vecinos. Como resultado de estas diferencias, las propiedades físicas y químicas se ven afectadas en los nanomateriales, por ejemplo, al tener un menor número de átomos cercanos situados en la superficie, la energía de enlace disminuye. Mayores áreas superficiales generalmente incrementan la reactividad debido a que tienen una superficie de reacción mayor [19].

Las nanopartículas se producen haciendo uso de diversos metales como oro, platino, hierro u óxidos metálicos, actualmente, las más utilizadas son las NpsAg por sus propiedades físicas, químicas y biológicas [20].

### **2.2.1 Nanopartículas de Plata**

La obtención de nanopartículas metálicas estables en solución ha sido un área muy activa de investigación [21]. Las más comúnmente sintetizadas y estudiadas son las de metales nobles: oro, platino, paladio y plata principalmente.

Las nanopartículas de metales nobles y más específicamente, las NpsAg muestran excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, que son otorgadas a su tamaño nanométrico. Sobresalen principalmente sus peculiares e inesperadas propiedades catalíticas, por las que, al ser sometidas a compuestos orgánicos pueden degradar o convertir compuestos a estructuras más sencillas [22].

### **2.2.2 Aplicaciones de nanopartículas de plata**

Una de las aplicaciones más destacadas de las nanopartículas de plata es en el campo de la medicina. Se ha demostrado que estas partículas tienen propiedades antibacterianas y antifúngicas, lo que las convierte en un agente prometedor para el desarrollo de nuevos medicamentos y recubrimientos antimicrobianos. Además, se ha observado que las nanopartículas de plata pueden inhibir el crecimiento de bacterias resistentes a los antibióticos, lo que las convierte en una alternativa atractiva para combatir la creciente amenaza de la resistencia antimicrobiana. Se ha demostrado que las NpsAg inhiben algunos virus como el VIH-1, el virus Tacaribe (TCRV), el virus de la hepatitis B (VHB), virus de la viruela del mono y virus de la influenza A/H1N1 [23, 24]. También se han investigado para su aplicación en el tratamiento del agua, donde pueden actuar como catalizadores en reacciones químicas y desinfectantes [25], así mismo se emplean en la industria textil para la manufactura de telas [26].

Otra área de aplicación de las nanopartículas de plata es en la industria de la electrónica. Debido a su alta conductividad, estas partículas se utilizan en la fabricación de tintas conductoras, recubrimientos y pastas de soldadura. Además, las nanopartículas de plata también se utilizan en la fabricación de pantallas táctiles, sensores y dispositivos electrónicos flexibles [27]. Cabe mencionar que las NpsAg presentan actividad catalítica, por ello recientemente se han utilizado como catalizadores y fotocatalizadores en la degradación de colorantes como rojo de metilo, azul de metileno, naranja de metilo, safranina y compuestos orgánicos [28, 29].

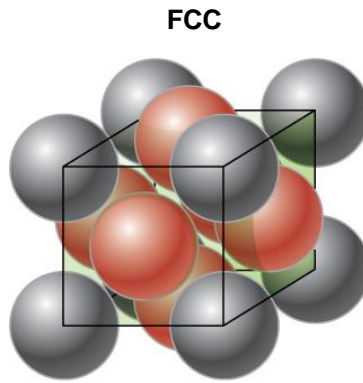
### **2.2.3 Plasmón de superficie**

El fenómeno de resonancia de plasmón de superficie se debe a la presencia de electrones libres en la banda de conducción de la superficie de las nanopartículas metálicas cuando se le incide un haz de luz, lo que induce una excitación colectiva de estos electrones libres, como consecuencia de la fuerte interacción con la luz incidente; generando una oscilación coherente deslocalizada de los electrones confinados en la superficie de las nanopartículas metálicas, también puede darse

en la interfase metal-dieléctrico o metal-semiconductor. La excitación electromagnética se llama polarización del plasmón de superficie, el polaritón es una cuasi-partícula híbrida resultante del fuerte acoplamiento entre la luz y los electrones libres en la superficie de las nanopartículas [30]. Para determinadas frecuencias de la energía incidente, se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y de la oscilación del polaritón, este fenómeno se llama resonancia del plasmón de superficie y tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a un determinado color. En las Nps de los metales nobles como el oro y la plata, la resonancia es máxima y su frecuencia se produce en el campo visible del espectro electromagnético. Esta resonancia se produce cuando el tamaño de las Nps es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente. En estas circunstancias se producen excitaciones dipolares fuertes de los electrones libres en la superficie de la partícula, con la resonancia del plasmón se produce un fuerte acoplamiento de los electrones libres con el haz de luz incidente como consecuencia de los fotones absorbidos [31].

#### **2.2.4 Propiedades fisicoquímicas de la plata.**

La plata (Ag) es un metal brillante, resistente, dúctil y maleable; de entre todos los metales tiene los valores más altos de conductividad térmica y eléctrica. Su masa atómica es de 107.87 g/mol, su densidad es de 10.5 g/cm<sup>3</sup> y su punto de fusión es de 962 °C. La Ag tiene estructura cubica centrada en la cara (FCC, ver Fig.2.1). Se encuentra unida a doce átomos de Ag equivalentes para formar una mezcla de cuboctaedros de Ag-Ag que comparten caras, bordes y esquinas. La longitud de enlace Ag-Ag es de 2.94 Å.



**Figura 2. 1** Estructura cristalina de la plata.

La Ag es un elemento escaso en la naturaleza y normalmente se encuentra en minerales como la argentita, proustita, pirargirita, entre otros. La plata pura es un poco más dura que el oro y es moderadamente suave, cuando es pulida refleja el 95% de la luz que incide sobre ella; la plata no se oxida fácilmente, pero reacciona con azufre [32].

### **2.2.5 Métodos de Síntesis de Nanopartículas de Plata**

La síntesis de materiales nanométricos y en específico las nanopartículas (Nps), se enfoca en dos principales rutas (*Top-down* y *Bottom-up*). En la ruta arriba abajo (*top-down*) el material en bulto se transforma en nanopartículas. La preparación de estas se basa en la reducción del tamaño del material de partida mediante diferentes tratamientos físicos y químicos. Incluye métodos como fresado mecánico, ablación térmica y láser. Aunque estos métodos son fáciles de realizar, no son un método adecuado para la preparación de partículas de tamaños muy pequeños. El principal problema asociado con estos métodos es el cambio en la química de la superficie y las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas [33]. En la ruta abajo arriba (*bottom-up*) mejoran la probabilidad de lograr una forma y tamaño específicos, reducen los defectos en la estructura cristalina y pueden dar una mayor homogeneidad en la composición química. Dado que las Nps se sintetizan reduciendo la energía libre de Gibbs, permanecen en un estado más cercano al equilibrio termodinámico. Por lo tanto, las técnicas *bottom-up* resultan más útiles y se utilizan ampliamente para la síntesis de NpsAg. Para obtener Nps de tamaño

controlado, un desafío clave es superar la energía superficial de las mismas y controlar la agregación [34].

Por mencionar algunas, los métodos que se han reportado para la síntesis de NpsAg son los siguientes: proceso termal [35], radiación ionizante [36], foto ablación [37], micro emulsión [38], síntesis verde haciendo uso de té verde, nopal, manzana, ajo, cilantro, etc. [39] y por reducción química haciendo uso de distintos compuestos como agentes reductores como triptófano [40], paracetamol [41], formaldehído [42], PVP, citrato de sodio [43], entre otros.

### **2.2.6 Funcionalización de NpsAg**

Las nanopartículas funcionalizadas son nanopartículas que han sido modificadas con un grupo funcional en su superficie, con la finalidad de mejorar sus propiedades o permitir aplicaciones específicas; la funcionalización puede mejorar las propiedades de las nanopartículas de plata, como su estabilidad, solubilidad y biocompatibilidad [27, 43, 44]. En la literatura existen trabajos donde las NpsAg se han funcionalizado exitosamente con deltrametina, péptidos, histidina, fenilalanina, polietilenglicol, alcohol polivinílico, quitosano, adenosina trifosfato [44-48], por mencionar algunos, cada uno de estos grupos funcionales se elige de acuerdo con la aplicación final de las NpsAg.

Una de las ventajas de usar BSPP como agente capante es su habilidad de redispersar fácilmente las Nps precipitadas mediante centrifugación [49]. Los dos grupos sulfonatos ( $\text{SO}_4^-$ ) del BSPP hacen que las nanopartículas metálicas tengan carga negativa y las estabiliza en solución coloidal mediante repulsión electrostática. [50]

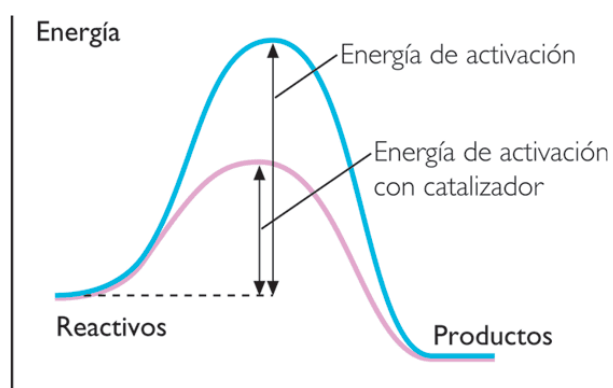
### **2.3 Catálisis homogénea y heterogénea**

La catálisis es un fenómeno químico que consiste en la aceleración de la velocidad de una reacción química producida por la presencia de una sustancia adicional, llamada catalizador, el cuál disminuye la energía de activación o cambia el mecanismo de reacción y no resulta químicamente alterada al final de la reacción, ver Fig. 2.2 [51]. La catálisis ha sido considerada como una tecnología importante

en el desarrollo de nuevos procesos químicos amigables con el medio ambiente, puesto que mediante el uso de catalizadores se puede dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, permitiendo eliminar subproductos y otros compuestos indeseables de desecho de las reacciones convencionales, y que pueden ser recuperados del medio de reacción y al ser sometidos a procesos químicos pueden ser reutilizados [52]. A lo mencionado anteriormente se le suma el hecho de que hay una disminución del consumo energético en el proceso donde se ha implementado y la posibilidad de aumentar la producción en la industria gracias a la aceleración de las reacciones, disminuyendo su impacto ambiental y económico.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible clasificar el proceso catalítico en tres: Catálisis enzimática, catálisis heterogénea y catálisis homogénea [53].

La catálisis heterogénea implica sistemas en los que los catalizadores y los reactivos se encuentran en diferentes fases. Generalmente, las reacciones tienen lugar en presencia de un catalizador sólido con los reactivos y productos en fase líquida o gaseosa. Normalmente, los catalizadores heterogéneos consisten en polvos finos de sólidos inorgánicos, aunque en algunos casos se utilizan materiales orgánicos como hidroperóxidos orgánicos e intercambiadores de iones [54]. La catálisis homogénea ocurre cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa. Las principales ventajas son que el mecanismo de reacción es más fácil de interpretar y la desactivación del catalizador es mínima en comparación con la catálisis heterogénea [55].

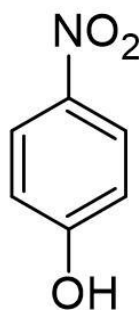


**Figura 2. 2** Esquema de la energía de activación con y sin catalizador [55].

## 2.4 Reactivo 4-nitrofenol

### 2.4.1 Aplicaciones

El 4-Nitrofenol, también conocido como p-nitrofenol o 4-hidroxinitrobenzeno, es un compuesto fenólico con un grupo nitro en la posición opuesta del grupo hidroxilo en el anillo benzoico, como se observa en la Fig. 2.3, este compuesto es un sólido incoloro a amarillo claro sin olor. Tiene un peso molecular de 139.11 g/mol, presenta un punto de ebullición de 279 °C y un punto de fusión de 110 °C. Tiene una densidad de 1.48 g/cm<sup>3</sup> y solubilidad en agua de 14.8 g/L [56].



**4-nitrofenol**

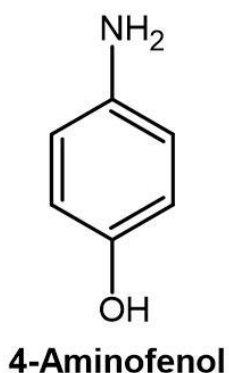
**Figura 2.3** Estructura tridimensional de 4-nitrofenol [Elaboración propia].

El 4-NP es uno de los contaminantes orgánicos con mayor uso por parte de las industrias, como precursor químico ampliamente utilizado en la producción de insecticidas, explosivos, drogas y colorantes sintéticos [57]. Este compuesto es tóxico y puede causar cáncer, mutaciones y otros problemas de salud. Puede dañar los riñones, el hígado y el sistema nervioso central, y también puede provocar otras enfermedades a través de la sangre. La liberación excesiva de 4-nitrofenol en los efluentes no sólo contamina el medio ambiente, sino que también es muy peligrosa para todo el ecosistema. Por ello, la eliminación de estos contaminantes orgánicos es una medida crucial para la protección de la salud humana y la seguridad del medio ambiente. Se han utilizado distintos métodos como la adsorción, la degradación fotocatalítica y microbiana, el tratamiento electroquímico y la oxidación química, etc., para eliminar el 4-NP del medio acuático. Sin embargo, la mayoría de

estos métodos consumen mucho tiempo, requieren disolventes tóxicos y condiciones operativas estrictas, producen productos secundarios y en algunos casos son tóxicos [58].

## 2.5 Síntesis del 4-aminofenol

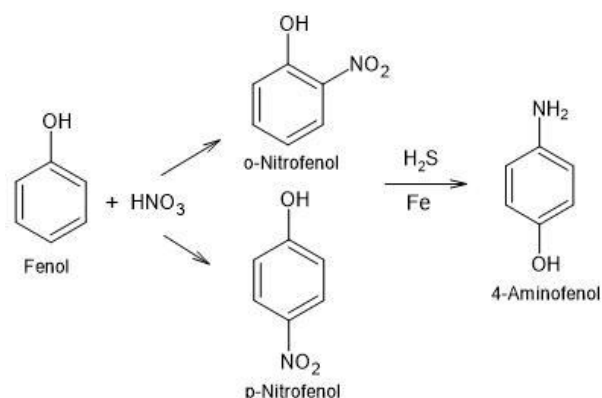
La hidrogenación catalítica de 4-NP a 4-AP (ver Fig 2.4) es la ruta más eficaz para eliminar el 4-NP tóxico y convertirlo en un compuesto menos nocivo para la salud y el medio ambiente. Este método es más simple, económico y se considera ecológico, ya que convierte un contaminante orgánico tóxico en un recurso renovable útil [59].



**Figura 2. 4** Estructura del 4-aminofenol [elaboración propia].

### 2.5.1 Reducción de grupo Nitro a grupo Amino, a partir del fenol

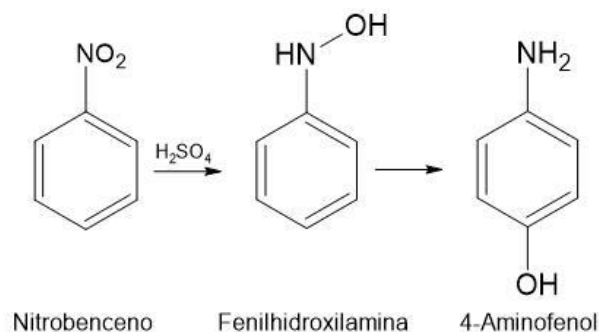
En la Fig. 2.5 se muestra la ruta de síntesis del 4-AP a partir de la nitración del fenol [60]. La molécula del fenol reacciona con el ácido nítrico formando el o-nitrofenol y el p-nitrofenol. Al adicionar hierro como catalizador en un medio ácido se obtiene una sustitución de los oxígenos presentes en el nitrofenol por hidrógenos para formar el 4-aminofenol.



**Figura 2. 5** Mecanismo de síntesis del 4-AP a partir del fenol [elaboración propia].

### 2.5.2 Reducción de grupo Nitro a grupo Amino, a partir del nitrobenceno

Otro método de síntesis para producir 4-AP se detalla en la Fig. 2.6, a partir de la electrólisis del nitrobenceno en presencia de ácido sulfúrico, se produce fenilhidroxilamina, y posteriormente se reordena en 4-aminofenol (llamado reordenamiento de Bamberger) [61].

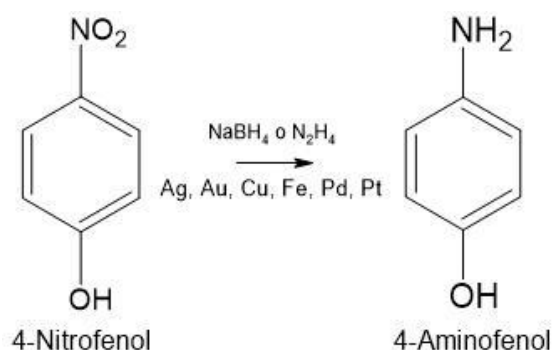


**Figura 2. 6** Mecanismo de síntesis del 4-AP a partir del nitrobenceno [elaboración propia].

### 2.5.3 Reducción de grupo Nitro a grupo Amino, a partir del 4-nitrofenol

El 4-NP puede reducirse mediante diversos métodos para producir 4-AP. Un método implica la hidrogenación sobre un catalizador de  $\text{Ni:Al}$  (níquel Raney). Actualmente, el 4-AP se puede obtener mediante la hidrogenación del 4-NP empleando  $\text{NaBH}_4$  o

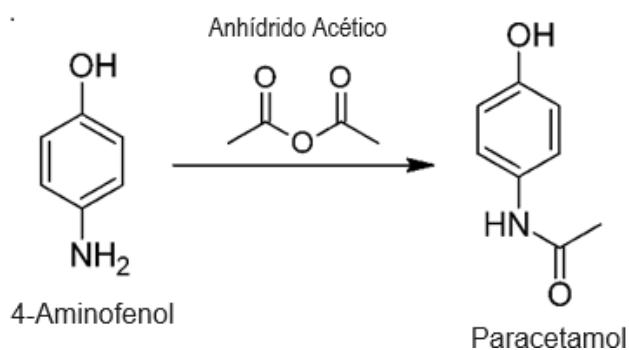
hidrazina como agentes reductores y para acelerar la reacción, se han empleado nanopartículas metálicas de Au, Cu, Fe, Pd, Pt, Ag entre otras (ver Fig. 2.7).



**Figura 2. 7** Mecanismo de síntesis del 4-AP a partir del 4-nitrofenol [elaboración propia].

## 2.6 Usos del 4-aminofenol

El 4-AP es un compuesto importante en la química orgánica. Es el intermediario principal en la síntesis industrial del paracetamol, el cual se obtiene mediante la reacción del 4-AP con anhídrido acético (ver Fig. 2.8) [62, 63].



**Figura 2. 8** Mecanismo de síntesis del paracetamol a partir del 4-AP [elaboración propia].

El 4-AP tiene amplias aplicaciones industriales, se utiliza en la fabricación de resinas, caucho, explosivos, insecticidas, pesticidas, textiles y en la producción de colorantes para teñir materiales como cabello, pieles, plumas y madera [64].

Además, se utiliza en la preparación de aditivos para aceites, productos farmacéuticos, antioxidantes y reveladores fotográficos [65-67].

## **2.7 Técnicas de caracterización**

### **2.7.1 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)**

Al igual que cualquier microscopio, la función principal del SEM es ampliar objetos que de otro modo serían invisibles a la vista humana. Este tipo de microscopio utiliza un haz de electrones para obtener imágenes a mayores ampliaciones de las muestras sólidas en 3D.

A diferencia del microscopio óptico, que utiliza luz visible para iluminar la muestra, el microscopio electrónico de barrido utiliza electrones para barrer la superficie de la muestra y generar una imagen en pantalla. La muestra se dispara en el SEM utilizando electrones de alta energía y se analizan los electrones/rayos X salientes. Gracias a su alta resolución, este tipo de microscopio permite observar estructuras muy pequeñas, como células, moléculas y es ideal para observar facetas superficiales expuestas en nanopartículas [68]. Este ofrece una descripción general inicial de los materiales mediante la evaluación de sus características estructurales y homogeneidad: morfología, composición, tamaño de partículas, cristalografía y arreglo de las partículas que se encuentran en la superficie de la muestra. La morfología indica la forma y el tamaño, mientras que la topografía indica las características de la superficie de un objeto o “cómo se ve”, su textura, suavidad o rugosidad. La composición se refiere a elementos y compuestos que constituyen el material, mientras que cristalografía significa la disposición de los átomos en los materiales. El SEM logra una imagen visual detallada de las partículas con alta calidad y resolución espacial de aproximadamente 100 nm. Los aumentos de este tipo de aparatos pueden extenderse hasta 300,000 veces. Esta técnica de caracterización se utiliza sólo para visualizar imágenes de la superficie de un material [69].

### **2.7.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)**

Esta técnica es muy popular para la medición de distribuciones de tamaños de partículas en suspensiones coloidales y emulsiones. Esta técnica funciona basándose en el hecho de que las partículas en dispersión coloidal se mueven al azar debido al movimiento browniano y, por lo tanto, causan la dispersión de la luz incidente. La dispersión de la luz es proporcional a la sexta potencia del radio de las partículas. Cuando el tamaño de las partículas es menor que 1/10 de la longitud de onda de la luz incidente, se produce la dispersión elástica conocida como dispersión de Rayleigh. En contraste, cuando el tamaño de las partículas supera este umbral, se produce la dispersión inelástica y anisotrópica, conocida como dispersión de Mie. La dispersión de la luz depende de varios factores, como la concentración, la forma y el tamaño de las partículas, así como el índice de refracción del solvente. La dispersión de la luz de partículas individuales puede verse afectada por otras partículas debido al movimiento browniano aleatorio de todas las partículas en solución. A concentraciones más altas, las interacciones entre partículas también se vuelven significativas a medida que aumenta el número de colisiones; sin embargo, la longitud de camino promedio recorrida por las partículas entre colisiones sucesivas disminuye. El análisis estadístico de tales variaciones de intensidad puede proporcionar el coeficiente de difusión, que luego se utiliza para estimar el radio hidrodinámico  $R$  según la ecuación de Stokes Einstein ( $D = k_B T / 6\pi\eta R$ , donde  $D$  denota el coeficiente de difusión traslacional,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $R$  es el radio hidrodinámico de la partícula y  $\eta$  es la viscosidad dinámica del solvente) [34].

### **2.7.3 Potencial Zeta**

La presencia de carga positiva o negativa en la superficie de las Nps da estabilidad al material y evita la agregación con el tiempo debido a las repulsiones electrostáticas entre partículas que transportan cargas similares. Esto se logra mediante el uso de estabilizadores apropiados durante la síntesis de las Nps.

La carga en la superficie de las Nps está indicada por el potencial zeta, que es el potencial alrededor de las partículas formadas en la solución; como primer paso se

forma una doble capa eléctrica (DCE) que comprende la capa de Stern y la capa de Gouy Chapman, enriquecida con iones de cargas opuestas. Cuando una partícula cargada se mueve en un campo eléctrico, una parte de la DCE se mueve con ella. El potencial zeta desarrollado en el plano de deslizamiento, se puede determinar basándose en la movilidad electroforética. A menudo, los instrumentos DLS también prevén la determinación del potencial zeta. Durante la electroforesis, las Nps dispersan el rayo láser incidente. El haz disperso de las Nps móviles tiene una frecuencia diferente a la de la luz láser incidente y el cambio de frecuencia es proporcional a la velocidad de las Nps. El potencial Zeta se puede determinar en función de esta velocidad. Se puede enfatizar que, aunque el potencial zeta refleja la carga superficial de la partícula, también se ve afectado por la química del agua, es decir el pH y los iones presentes en la solución. Dependiendo de la fuerza iónica, el valor del potencial zeta puede cambiar. Se informa que las Nps con una magnitud de potencial zeta superior en valor absoluto a 25 mV demuestran un alto grado de estabilidad. Cuando las NpsAg sintetizadas se caracterizan por valores bajos de potencial zeta, se agregan espontáneamente debido a interacciones de Van Der Waals. Por tanto, la determinación del potencial zeta proporciona información sobre la estabilidad coloidal de las Nps formadas [70].

#### **2.7.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)**

La espectroscopia Ultravioleta-Visible hace uso de la radiación en las regiones del ultravioleta (UV) y visible (Vis) del espectro electromagnético que va aproximadamente de 200 a 800 nm ( $50,000 - 12,500 \text{ cm}^{-1}$ ). El rango de UV constituye los primeros 200 – 400 nm del espectro, seguido por la región del visible (400 – 800 nm). Un espectrómetro UV-Vis generalmente tiene los siguientes componentes básicos; una fuente de radiación UV-Vis, un monocromador que asegura que la longitud de onda correcta ilumine la muestra, un porta muestras y un detector. En un espectrómetro típico para mediciones de fase líquida, estos componentes se colocan en un solo eje. El monocromador cambia gradualmente su energía a lo largo de un conjunto de energías en una región de interés dada y se cuentan los fotones que llegan al detector. Como se conoce la cantidad de fotones emitidos por la fuente ( $I_0$ ), se puede calcular la transmisión de la muestra (la

intensidad medida a través de la muestra ( $I$ ) dividida por la intensidad de la fuente,  $I/I_0$ ). En una medición común, se llena con la muestra una celda con una longitud de recorrido precisa, que puede ser una solución que contiene disolvente, reactivo y un catalizador homogéneo [71]. La cantidad de radiación absorbida por la muestra depende de su concentración, la longitud del camino de la radiación a través de la cubeta y la cantidad de radiación que absorbe la muestra en una determinada longitud de onda. La absorbancia se puede calcular tomando el logaritmo natural de la transmitancia ( $T$ ), y esto a su vez se relaciona con la concentración de la muestra mediante la ley de Lambert Beer ( $A=-\log T$ , donde  $A$  es la Absorbancia y  $T$  denota la Transmitancia) [72].

## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

### 3.1 Materiales y Reactivos Utilizados

Los reactivos utilizados en la síntesis de NpsAg se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Tabla de materiales y reactivos utilizados.**

<b>Nombre</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Marca</b>	<b>Pureza</b>	<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	<b>Función</b>
<b>Nitrato de plata</b>	AgNO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99%	169.87	Sal precursora metálica
<b>Borohidruro de sodio</b>	NaBH <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	98%	37.83	Agente reductor
<b>Citrato de sodio</b>	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	J. T. Baker	99.2%	294.1	Agente reductor
<b>Bis(p-sulfonatofenil) fenilfosfina</b>	BSPP	Sigma-Aldrich	97%	534.62	Agente estabilizante y funcionalizante
<b>4-Nitrofenol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99%	139.11	Evaluar la actividad catalítica
<b>4-Aminofenol</b>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	Sigma-Aldrich	99%	109.13	Evaluar la actividad catalítica
<b>Agua Desionizada (DI, Ω=18.2)</b>	H <sub>2</sub> O			18.02	

### 3.2 Equipos menores de laboratorio

Para la síntesis y lavado de las NpsAg se utilizaron los siguientes equipos disponibles en el laboratorio:

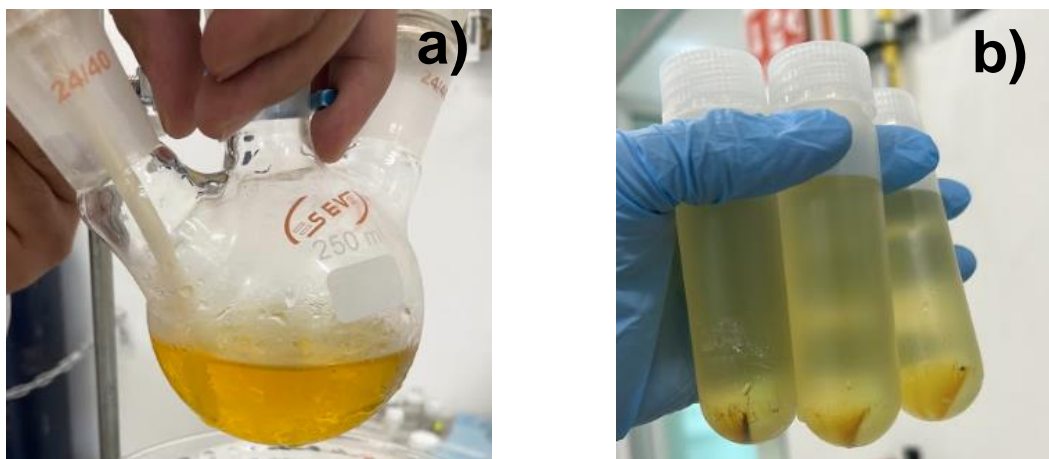


**Figura 3.1.** Equipos utilizados a) Parrilla de calentamiento con agitación magnética para la redispersión de NpsAg (CORNING PC 420D) b) Centrifuga HERMLE Z36K con capacidad de 25,000 rpm para el lavado de NpsAg.

### 3.3 Síntesis de las nanopartículas de plata

Las NpsAg se prepararon siguiendo la metodología empleada por Matamoros et al [73]. En un matraz de tres bocas de 250 mL, se agregaron 95 mL de DI, 0.5 mL de disolución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  al 20 mM y 1 mL de disolución acuosa de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  30 mM. El sistema de reacción se sumergió en un baño de hielo a  $0^\circ\text{C}$  con flujo constante de gas  $\text{N}_2$  ( $0.2 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ ) y agitación magnética ( $\sim 400 \text{ rpm}$ ) durante aproximadamente 1 h. Posteriormente, se agregó 1 mL de una disolución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  50 mM recién preparada con agua helada. 5 minutos después se añadieron 100  $\mu\text{L}$  de la disolución de  $\text{NaBH}_4$  y se repitió este paso cada 2 minutos hasta completar 500  $\mu\text{L}$ . Finalmente, se agregó a la reacción, gota a gota, 1 mL de una disolución acuosa de BSPP 5 mM con 1 mL de la disolución de  $\text{NaBH}_4$ , éste paso es el que presentó mejores resultados en cuanto funcionalización y estabilidad de NpsAg [73]. El coloide de Ag resultante se mantuvo bajo agitación magnética

durante 16 h en baño de hielo y en la oscuridad, al concluir este tiempo se observa un color amarillo como se muestra en la Fig 3.2a. Por último, el coloide de las NpsAg se lavó por centrifugación a 20,000 rpm durante 30 min, este proceso se repitió 3 veces más. La tonalidad de la solución final se aprecia en la Fig. 3.2b.

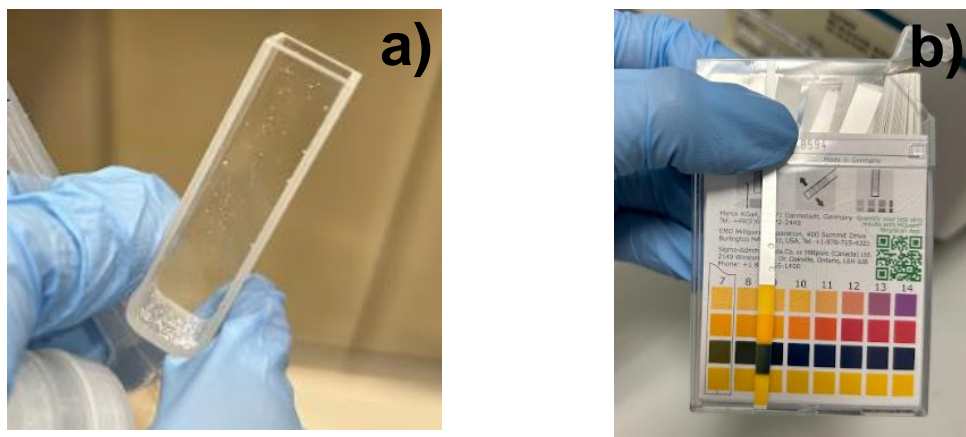


**Figura 3.2.** Proceso de limpieza de NpsAg a) NpsAg después de la síntesis y b) NpsAg después de centrifugar.

### 3.4 Estudio de la estabilidad de la solución de $\text{NaBH}_4$ mediante pH y espectroscopia UV-Vis.

Cuando el  $\text{NaBH}_4$  entra en contacto con el agua se hidroliza y empieza a desprender burbujas de hidrogeno, como se observa en la Fig.3.3a. Por lo tanto, es importante conocer el tiempo en que se debe usar como fuente de hidrógeno e implementarlo como agente reductor. Para conocer la estabilidad del  $\text{NaBH}_4$  con respecto al tiempo, después de haber preparado la solución, se midió el pH (Fig.3.3b) y se obtuvo el espectro de absorción de una solución 0.2 M de  $\text{NaBH}_4$  cada 15 min durante 2 h. En la literatura [36-37] se reportan dos reacciones que se llevan a cabo al agregar agua al  $\text{NaBH}_4$ , tal como se mencionan en las ec. (3.1) y ec. (3.2) [74-76]:





**Figura 3.3.** Estabilidad de la hidrólisis de  $\text{NaBH}_4$  a) Solución de DI +  $\text{NaBH}_4$  0.2 M y b) Medición de la variación del pH de la reacción.

### 3.5 Preparación de soluciones estándar de 4-NP y 4-AP para obtener las curvas de calibración

Para la curva de calibración se preparó una solución madre de 4-NP y 4-AP a 1 mM, a partir de la cual se prepararon soluciones estándar en diferentes concentraciones que se muestran en la Tabla 3.2. Una vez obtenidas las soluciones estándar se observó una variación en el color como se muestra en la Fig. 3.4. Seguidamente se obtuvieron los espectros de absorción de las diferentes soluciones, tomando como referencia las bandas de mayor absorbancia en los dos compuestos en 400 y 300 nm para el 4-NP y 4-AP, respectivamente.

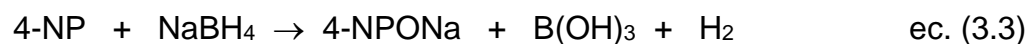
**Tabla 3.2.** Concentraciones estándar de los compuestos 4-nitrofenol y 4-aminofenol obtenidas a partir de una solución madre y utilizadas para realizar la curva de calibración.

Muestra	Concentraciones de 4-NP (mM)	Concentraciones de 4-AP (mM)
1	0.0125	0.0125
2	0.0250	0.0250
3	0.0500	0.0500
4	0.1000	0.1000
5	0.2000	0.2000



**Figura 3.4.** Soluciones estándar de 4-NP a diferentes concentraciones para la curva de calibración.

Para la obtención de la curva de calibración del 4-nitrofenolato de sodio (4-NPONa) se mezclaron 2 mL de 0.5 mM de 4-NP con 0.5 mL de solución de NaBH<sub>4</sub> 0.20 M y se obtuvieron los espectros UV-Vis a los 30 min de haber preparado la solución de NaBH<sub>4</sub>. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente (ec. 3.3) [77].



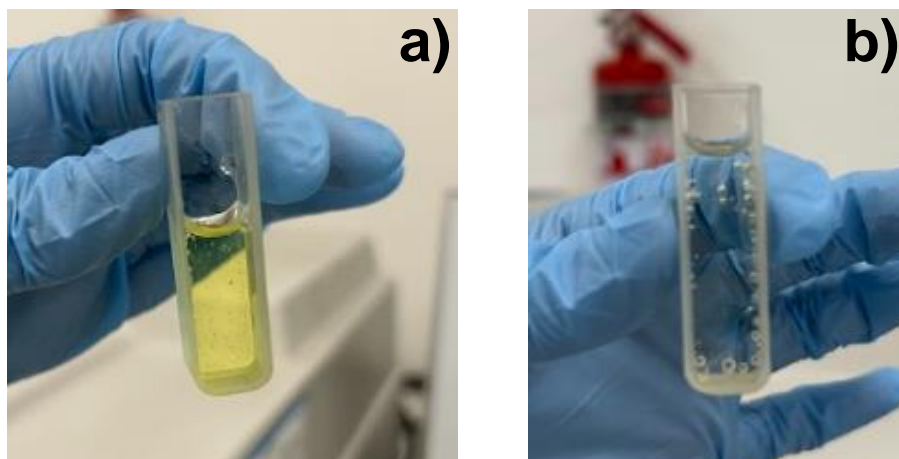
Este procedimiento se realizó utilizando concentraciones 0.2000, 0.1000, 0.0500, 0.0250 y 0.0125 mM de 4-NP, manteniendo constante el volumen y la concentración de NaBH<sub>4</sub>.

### **3.6 Estudio de la hidrogenación de 4-NP con diferentes concentraciones de NaBH<sub>4</sub>**

Para el estudio de la hidrogenación del 4-NP con NaBH<sub>4</sub> en ausencia de NpsAg se mantuvieron constantes el volumen (2 mL ) y la concentración (0.2 mM) del 4-NP, también se mantuvo constante el volumen de NaBH<sub>4</sub> (0.5 mL ) y teniendo como variable la concentración de este agente reductor (0.0002, 0.0200, 0.1000 y 0.2000 M), con la finalidad de conocer si la solución de 4-NP más NaBH<sub>4</sub> se mantiene estable con el tiempo según lo reportado en diferentes trabajos [78, 79]. Para estudiar la cinética de la reacción se tomaron los espectros de absorción cada 15 min hasta que se mantuvo constante la intensidad de la banda de absorción del 4-NPONA (401 nm), lo cual indica que la reacción ha finalizado.

### **3.7 Estudio de la actividad catalítica de las NpsAg mediante la hidrogenación de 4-NP a 4-AP**

La actividad catalítica de las NpsAg se evaluó mediante la reacción de hidrogenación de 4-NP. Para esto, se utilizaron 2 mL de solución de 4-NP a 0.2 mM y se obtuvo su espectro UV-Vis; después de 30 min de haber preparado el NaBH<sub>4</sub>, este se agregó a la solución de 4-NP y se obtuvo su espectro de absorción. Posteriormente, se agregaron diferentes volúmenes de NpsAg (0.125, 0.250, 0.500, 1.000 y 2.000 mL ) y se obtuvieron sus espectros de absorción cada minuto hasta que no hubo cambios en la intensidad de la banda de absorción asignada al 4-NPONA ( $\lambda=401$  nm). Este cambio se observa en la Fig. 3.5a y 3.5b. Este procedimiento se realizó utilizando 0.5 mL de NaBH<sub>4</sub> con concentraciones 0.0002, 0.1000 y 0.2000 M.



**Figura 3.5.** Reacción de hidrogenación de 4-NP a) solución de 4-NPO formado a partir de 4-NP 0.2 M +  $\text{NaBH}_4$  y b) formación de 4-AP a partir de 4-NP 0.2 mM +  $\text{NaBH}_4$  + 0.250 mL de NpsAg.

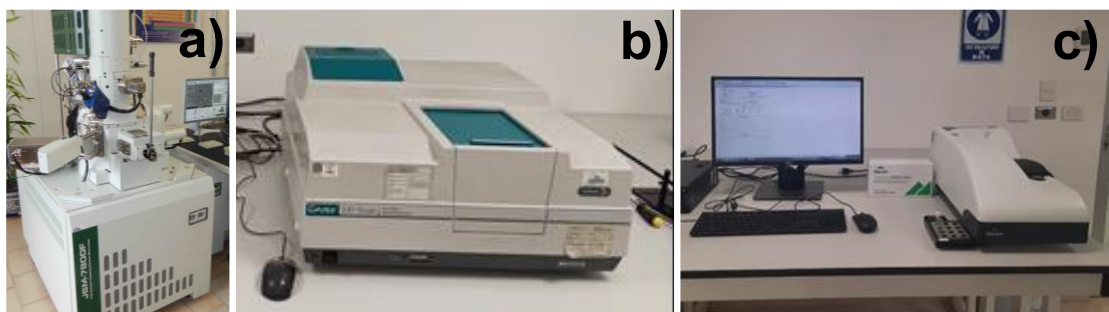
### 3.8 Técnicas de caracterización

La morfología y tamaño de las nanopartículas de plata se determinó mediante un SEM marca JEOL modelo JSM-7800F, equipado con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS). Cuenta con 2 detectores de electrones, uno superior y otro inferior con posibilidad de trabajo de 0.1 a 30 kV. Desde x25 hasta x1,000,000 aumentos, ver Fig 3.6a.

La carga superficial y la estabilidad de las NpsAg se determinó mediante Potencial Zeta, utilizando un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Panalytical), como se observa en la Fig. 3.6b, con geometría de retrodispersión y una potencia de 4,0 mW del láser de He-Ne. El láser está acoplado al sistema y se utiliza una línea de emisión de 632.8 nm como longitud de onda de excitación.

Los espectros de absorbancia de las NpsAg y de los compuestos orgánicos, así como la actividad catalítica de las NpsAg, se monitorearon mediante espectroscopía UV-Vis. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca Varian modelo Cary 100 Scan, como se aprecia en la Fig. 3.6c. El rango espectral de la longitud de onda fue

de 190 a 500 nm. Cuenta con un compartimiento de muestra estándar, con un par de porta celdas de 10 mm x 10 mm.



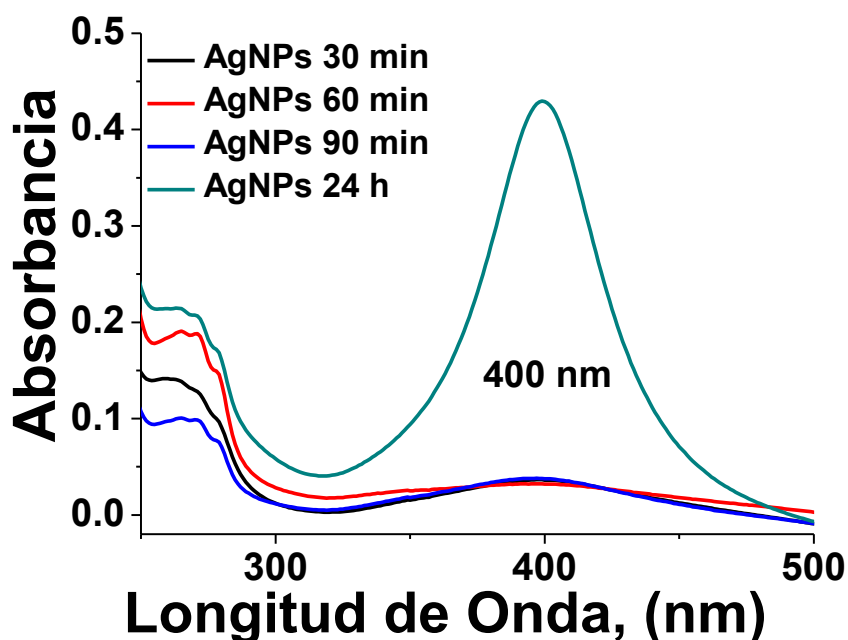
**Figura 3.6.** Equipos de caracterización, a) Microscopio electrónico de barrido, b) Espectrofotómetro de UV-Vis Cary 100 y c) Dispersión dinámica de luz y Z-Sizer, ZS90 [elaboración propia].

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

### 4.1 Síntesis de las NpsAg

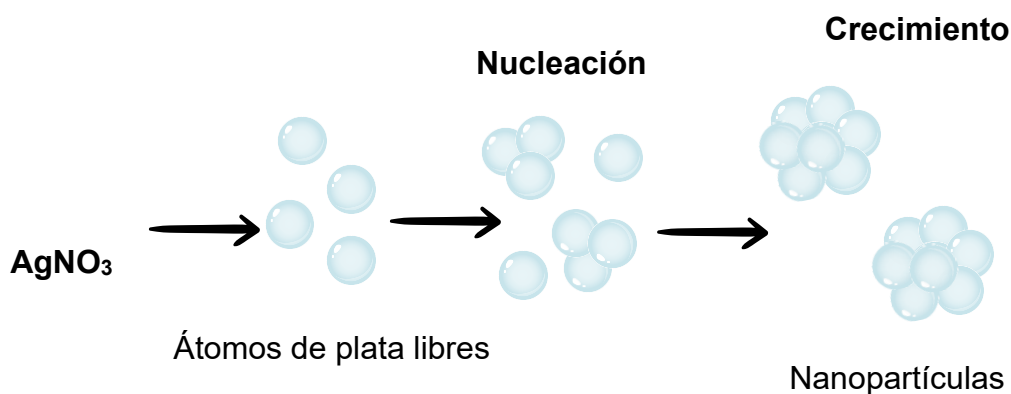
#### 4.1.1 UV-Vis

Durante la reacción de síntesis de NpsAg el cambio de color en la solución es un indicio de la presencia de nanopartículas y una manera rápida e indirecta para analizar la formación de NpsAg es mediante la técnica de espectroscopia de UV-Vis. En la Fig. 4.1 se observan los distintos espectros de absorción UV-Vis de las soluciones coloidales de NpsAg para los diferentes tiempos de reacción (30, 60, 90 y 1140 min (24 h)), en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 500 nm. Se observa que de 30 a 90 min hay una ligera formación de NpsAg debido a la presencia de una banda con máximo de absorción en la longitud de onda de 400 nm, atribuido a la resonancia de plasmón superficial (SPR) de las NpsAg. Mientras que, después de 24 h se observa un incremento en la intensidad del SPR lo cual es atribuido a una mayor presencia de nanopartículas [79]. Las banda localizadas entre las longitudes de onda de 240 y 280 nm corresponden a las transiciones electrónicas,  $\pi \rightarrow \pi^*$ , asociadas a los anillos aromáticos de la estructura química del BSPP [73].

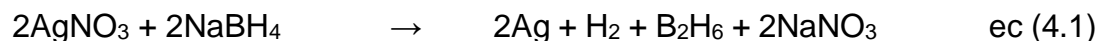


**Figura 4.1.** Espectro de absorción de UV-Vis de la síntesis de nanopartículas de plata.

Los tiempos analizados indican que la velocidad de agregación de los iones reducidos es lenta y homogénea, sin ninguna restricción superficial para su agregación, con lo cual se obtienen nanopartículas esféricas, este proceso se observa en la Fig. 4.2. En esta técnica de síntesis de NpsAg, se ha demostrado que se pueden obtener nanopartículas funcionalizadas con BSPP, además la reacción a aproximadamente 5°C permite que el proceso de reducción se lleve a cabo de manera más controlada, al disminuir la energía del sistema y por lo tanto obtener NpsAg funcionalizadas y probablemente con morfología esférica [73]. La reacción que se lleva a cabo se observa en la ecuación 4.1:



**Figura 4.2.** Esquema de la reacción de la síntesis de NpsAg.



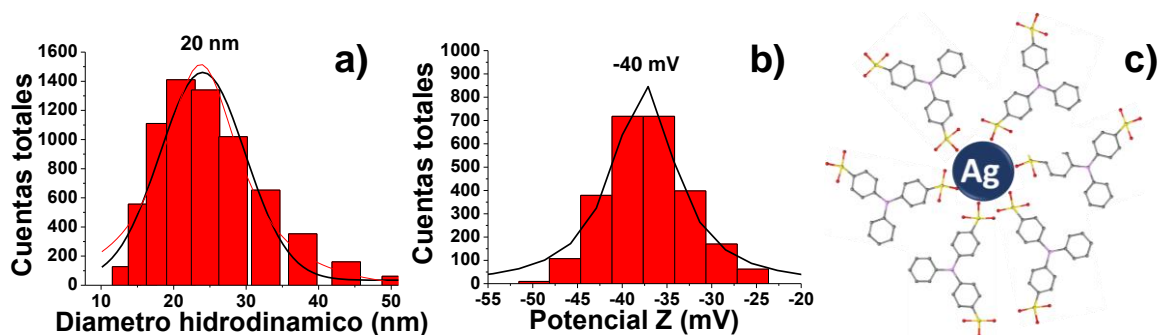
#### 4.1.2 DLS y Potencial Zeta

Después de la síntesis de NpsAg, es importante conocer características como el tamaño hidrodinámico y la carga de las nanopartículas que permita saber su estabilidad. La Fig. 4.3a muestra la curva de distribución del diámetro hidrodinámico de la solución coloidal de NpsAg, de 15 a 45 nm con un diámetro promedio de  $20 \pm 5$  nm. La Fig. 4.3b muestra la gráfica de potencial zeta de la solución coloidal, se

aprecia un valor del potencial zeta de  $-40$  mV teniendo agua como dispersante, este valor negativo se debe a los oxígenos presentes al final del grupo sulfonato, lo que permite la estabilización mediante fuerzas repulsivas entre las NpsAg [80]. Como previamente se mencionó, el potencial zeta que las NpsAg presentan está asociado con el grupo sulfonato del BSPP, como se aprecia en la Fig. 4.3c, donde los oxígenos presentes en uno de los extremos se depositan sobre la nanopartícula, y los otros quedan expuestos a las interacciones con otras NpsAg funcionalizadas [81]. Estos valores indican que las NpsAg están dentro del rango nanométrico, aunque se debe considerar que el diámetro obtenido por DLS está afectado por las moléculas adsorbidas en la superficie del material, de igual manera, el resultado en potencial zeta nos indica la estabilidad de las NpsAg, estabilidad otorgada por las repulsiones electrostáticas que se da principalmente en el oxígeno que se encuentra con enlace simple en la estructura del grupo sulfonato [82, 83]. La interacción entre el átomo de fósforo y la superficie de las nanopartículas, además del impedimento estérico de los anillos aromáticos de BSPP, permiten obtener nanopartículas con propiedades más estables.

El BSPP tiene dos posibles formas de ser adsorbido a la superficie de las NpsAg:

1. Como un ligando monodentado en el cuál uno de los oxígenos del grupo sulfato interacciona con la superficie de las NpsAg, dejando al otro oxígeno libre con carga negativa.
2. Como un ligando bidentado en el cual los oxígenos de los dos grupos sulfato se enlazan directamente a las NpsAg [84, 85].



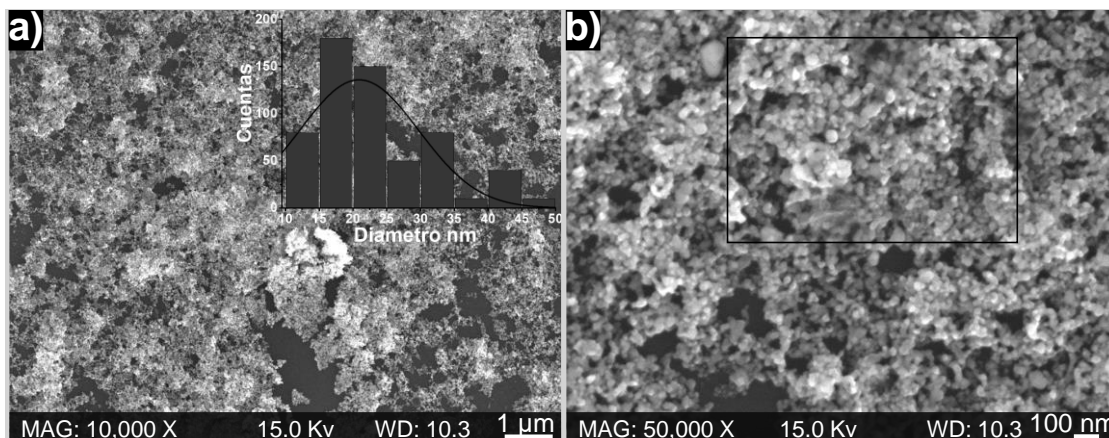
**Figura 4.3.** Análisis de las NpsAg en solución coloidal, a) distribución del diámetro hidrodinámico (DLS), b) histograma de las mediciones de potencial zeta y c)

representación de la interacción electroestáticas en la superficie de las NpsAg y el grupo sulfonato del BSPP.

#### **4.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

La caracterización del tamaño de las partículas, la morfología de las NpsAg y las distribuciones de tamaño, se realizaron mediante SEM. La Fig. 4.4a muestra la micrografía SEM de las NpsAg a una amplificación de 10,000X, donde se observa que las NpsAg presentan una morfología cuasi esférica y una ligera formación de aglomerados, que se depositaron entre sí al momento de preparar la muestra. De acuerdo con el histograma de distribución de tamaños mostrado en el inserto de la Fig. 4.4a, las NpsAg presentan tamaños entre 10 y 35 nm, teniendo un tamaño promedio de  $\pm 5$  nm.

En la Fig.4.4b se aprecia una micrografía con una amplificación a 50,000X donde se observa la presencia de nanopartículas de manera individual, distribuidas homogéneamente lo que confirma la buena estabilidad otorgada por la funcionalización del BSPP, de igual manera se observa que los aglomerados están formados hasta por 10 NpsAg, sobrepuestas entre sí, sin la formación de algún nanoestructurado; es decir que las NpsAg no presentan coalescencia ni crecen, si no que al contrario, mantienen su morfología y tamaño. Con estos resultados, se confirma el tamaño nanométrico de las NpsAg, aunque el tamaño es menor al obtenido por DLS, y la diferencia se debe principalmente por las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de las NpsAg [86].

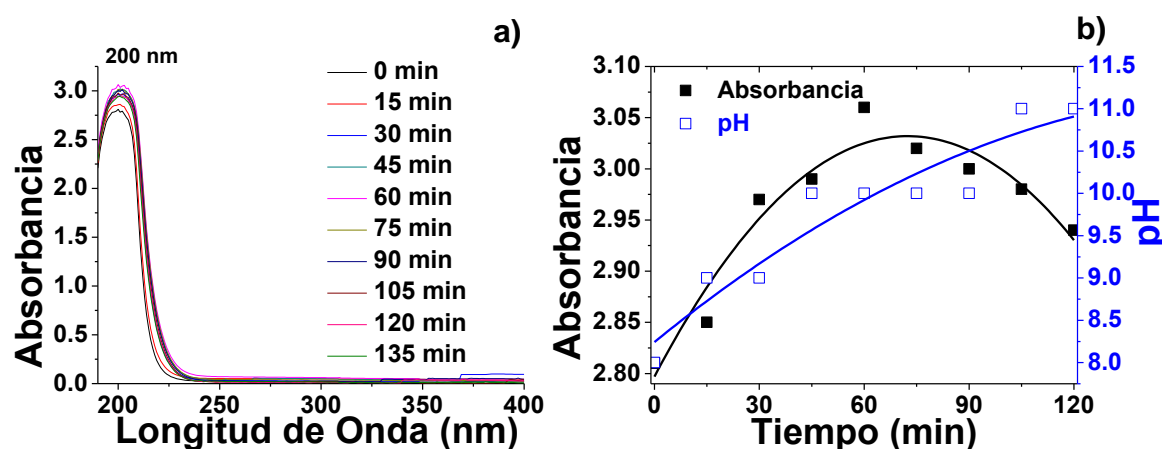


**Figura 4.4.** Análisis de la síntesis de las NpsAg, a) imagen SEM a 10,000X de las NpsAg e inserto del histograma de la distribución de tamaños y b) micrografía SEM a 50,000X de las NpsAg.

#### 4.2 Estudio de la estabilidad de la solución de $\text{NaBH}_4$ mediante pH y espectroscopia UV-Vis.

El  $\text{NaBH}_4$  es ampliamente utilizado como agente reductor en las reacciones de síntesis de nanopartículas y transformación de colorantes orgánicos [87, 88], así mismo es utilizado como fuente de hidrógeno cuando se hidroliza [89, 90], mucho de este hidrógeno se escapa de la solución en forma de burbuja, por lo tanto, es importante conocer la estabilidad del  $\text{NaBH}_4$  previo a ser utilizado en una reacción con el fin de ser aprovechado al máximo éste reactivo. Se ha reportado que los subproductos formados de la hidrolisis del  $\text{NaBH}_4$  son metaborato de sodio ( $\text{NaBO}_2$ ) y en algunos casos ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) o en algunos casos hidróxidos como hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) o hidróxido de boro ( $\text{B(OH)}_3$ ) los cuales pueden variar el valor del pH de la solución y formar algunos precipitados [91]. En la Fig. 4.5a se muestra el espectro de absorción del  $\text{NaBH}_4$  de una solución con concentración de 0.200 M, en función del tiempo. En esta figura se observa una banda de absorción con un máximo en 200 nm, cabe mencionar que esta banda fue la que se monitoreo por 120 min, tiempo en el cual se dejó de percibir el burbujeo en la solución preparada. Adicionalmente, al mismo tiempo se monitoreo la variación de pH.

En la Fig. 4.5b se observa la gráfica de los cambios en los valores de la absorbancia y pH de la solución; donde la absorbancia y el pH presentan una tendencia de incrementar después de 30 min, al llegar a los 60 min la absorbancia alcanza su máxima intensidad, posteriormente, se aprecia una disminución en la absorbancia; mientras que, para el valor de pH se observa una tendencia a incrementar en el mismo tiempo, al pasar de 8, hasta un valor de pH de 11 después de 120 min. Estos resultados confirman la presencia de radicales hidróxido en la solución y también indican que se debe utilizar el  $\text{NaBH}_4$  en este periodo de tiempo para aprovechar de manera eficiente el hidrógeno que se desprende por la hidrólisis.



**Figura 4.5.** Análisis de la estabilidad del  $\text{NaBH}_4$ , a) Espectro de absorción de UV-Vis y b) gráfico de la tendencia de la absorbancia y el pH con el tiempo.

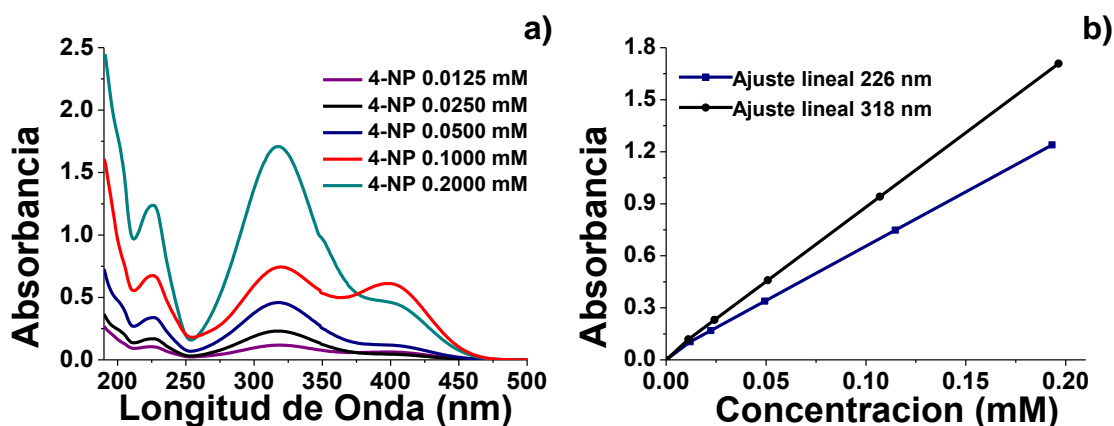
### 4.3 Obtención de las curvas de calibración

#### 4.3.1 4-nitrofenol

Con el fin de calcular las concentraciones obtenidas de 4-AP a partir de la hidrogenación del 4-NP, fue necesario realizar una curva de calibración de los compuestos, donde se analizó la absorción en función de la concentración. La Fig. 4.6a presenta los espectros de absorción del compuesto 4-NP, observando dos bandas de absorción características siendo las bandas de mayor intensidad en la longitud de onda 226 y 318 nm, estas bandas corresponden a transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  de un electrón desde el orbital  $\pi$  del anillo fenólico al orbital  $\pi$

conjugado. Mientras que puede apreciarse una banda más débil localizada en 400 nm correspondiente a transiciones electrónicas  $n \rightarrow \pi^*$ , de compuestos insaturados como grupo nitro [92].

La banda primaria localizada en 318 nm, presenta un desplazamiento batocrómico en comparación con el benceno, esto se debe principalmente a los sustitutos presentes en la molécula como el compuesto nitro ( $\text{NO}_2$ ) e hidroxilo ( $\text{OH}$ ), mientras que la banda de absorción en 400 nm, se aprecia con menor intensidad debido a la transferencia de carga entre el anillo aromático y el sustituyente [93]. En la Fig. 4.6b se presenta el grafico del ajuste de los valores de absorbancia para las bandas de mayor intensidad, la cual presenta un comportamiento lineal, los datos del ajuste se presentan en la Tabla 4.1.

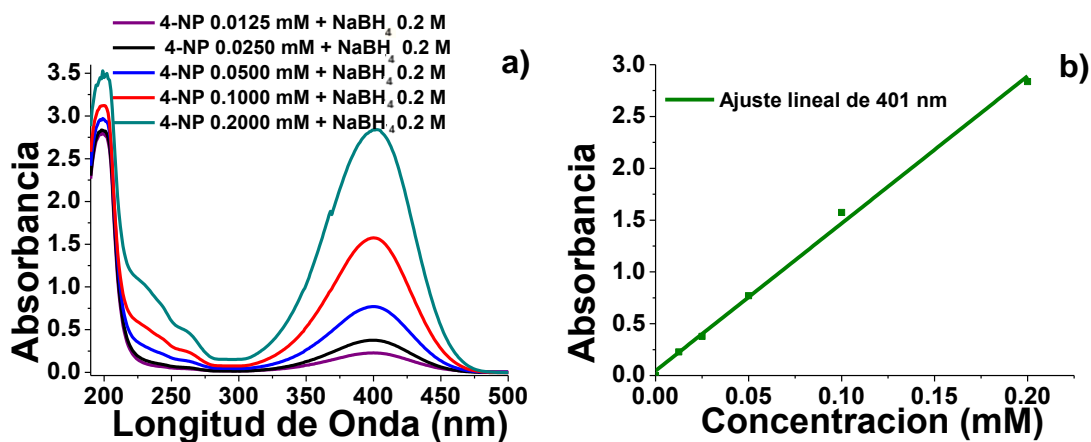


**Figura 4.6.** Análisis por espectroscopia de UV-Vis del 4-NP a) Espectros de absorción del 4-NP a diferentes concentraciones y b) curva de calibración de los datos obtenidos.

#### 4.3.2 4-nitrofenolato

Teniendo preparadas las soluciones estándar de 4-NP se agregó  $\text{NaBH}_4$  para obtener el nitrofenolato y adquirir una curva de calibración como referencia y determinar si alguna banda correspondería a este compuesto durante la reacción de hidrogenación. En la Fig. 4.7a se observan los espectros de absorción del 4-nitrofenolato a diferentes concentraciones, se aprecia que la banda primaria del 4-NP, cuando se agrega el agente reductor, sufre un desplazamiento batocrómico

debido a la liberación de un protón del grupo sustituyente (OH), es decir pasa del compuesto fenol a fenóxido. Así mismo, este desplazamiento batocrómico (de 318 a 401 nm) es apreciable debido a que uno de los sustituyentes se encuentra en la posición “para”, mientras que para las otras posiciones el desplazamiento es mucho menor [94, 95]. En la Fig. 4.7b se observa el grafico del ajuste de los valores de absorbancia para la banda de mayor intensidad y que de igual manera presenta un comportamiento lineal, los datos del ajuste se presentan en la Tabla 4.1.



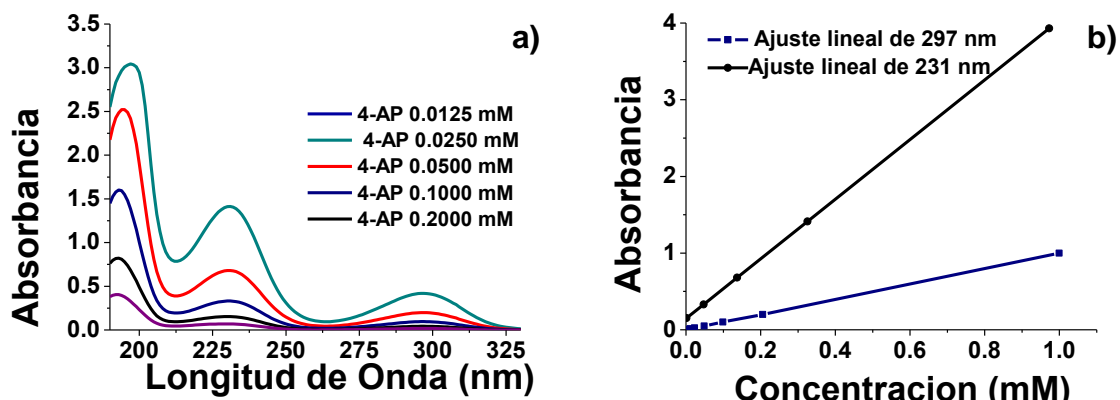
**Figura 4. 7.** Análisis por espectroscopia de UV-Vis del 4-nitrofenolato, a) Espectros de absorción del 4-nitrofenolato a diferentes concentraciones y b) curva de calibración de los datos obtenidos.

#### 4.3.3 4-aminofenol

De igual manera, es importante realizar una curva de calibración del compuesto 4-AP, pues según reportes es el producto obtenido de la hidrogenación del 4-NP. La Fig. 4.8a presenta los espectros de absorción del 4-AP a diferentes concentraciones, se observa la presencia de dos bandas de absorción en las longitudes de onda de 300 nm y 230 nm.

La banda de absorción localizada en 300 nm es atribuida al sustituto amina (NH<sub>2</sub>), en el anillo del benceno, y presenta transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  similares a la banda primaria del compuesto 4-NP (318 nm), mientras que la banda de absorción localizada en 230 nm corresponde a la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo

fenólico [96]. Finalmente, la Fig. 4.8b muestra el ajuste de la curva de calibración y sus datos se enlistan en la Tabla 4.1.



**Figura 4.8.** Análisis por espectroscopia de UV-Vis del 4-AP, a) Espectros de absorción del 4-AP a diferentes concentraciones y b) curva de calibración de los datos obtenidos.

Obtenidos los ajustes de las diferentes bandas de absorción detectadas en UV-Vis para los compuestos a utilizar, se seleccionaron las bandas principales de los compuestos. La banda de absorción en la longitud de onda de 400 para el 4-NPO nm, 317 nm para el 4-NP y 300 nm para el 4-AP, fueron seleccionadas debido a que presentan una mayor intensidad, no varían de posición y forma; además no presentan bandas de absorción junto a ellas, a mayores o menores longitudes de onda, al hacer cambios en la concentración del analito. Del ajuste lineal se obtuvieron datos como  $R^2$ , ordenada al origen (a) y pendiente (b), los cuales se muestran en la Tabla 1. Estos valores serán necesarios para calcular las concentraciones de formación del 4-AP mediante la ecuación 4.1.

$$y = a + bx \quad \text{ec. (4.1)}$$

Donde  $y$ =absorbancia,  $a$ = ordenada al origen,  $b$  = pendiente, y  $x$ = concentración.

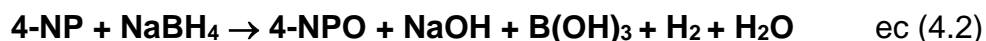
**Tabla 4. 1** Valores de la ordenada al origen (a), la pendiente (b) y el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) obtenidos a partir de la regresión lineal de las diferentes bandas de absorción de 4-NP.

<b>4-NP</b>	<b>Ordenada</b>	<b>Pendiente</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
$\lambda = 226 \text{ nm}$	0.02276	6.17267	0.99741
$\lambda = 318 \text{ nm}$	0.00553	8.33353	0.99213
<b>4-NPO</b>			
$\lambda = 401 \text{ nm}$	0.04585	14.22321	0.99628
<b>4-AP</b>			
$\lambda = 297 \text{ nm}$	-0.00576	2.07045	0.99993
$\lambda = 231 \text{ nm}$	0.14712	3.89047	0.96863

#### 4.4 Estudio de la reducción de 4-NP con NaBH<sub>4</sub> sin nanopartículas

En la literatura existen trabajos que mencionan que al añadir NaBH<sub>4</sub> en exceso la reacción se mantiene estable, es decir, no hay transformación de 4-NP a 4-AP en ausencia de un catalizador metálico [97]. Sin embargo, hay que considerar que al hidrolizar el NaBH<sub>4</sub> hay una generación de hidrógeno, dando inicio a la reacción y la cual se puede acelerar por medio de un catalizador metálico [89].

Como se menciona es importante adicionar NaBH<sub>4</sub> a la solución como fuente de radicales (-OH) y como fuente de hidrógeno. Al adicionar el NaBH<sub>4</sub> al 4-NP se obtiene un compuesto ionizado 4-nitrofenolato (4-NPO<sup>-</sup>), hidróxidos como subproductos presentes en solución como el NaOH y B(OH)<sub>3</sub>, así como hidrógeno que se desprende en forma de gas y agua, tal como se muestra en la ecuación 4.2. [98, 99]



Algunos compuestos que se pueden formar como productos de la hidrolisis del NaBH<sub>4</sub> se enlistan en la tabla 4.2, se observa que compuestos como el HBO<sub>2</sub> y NaBO<sub>2</sub> pueden obtenerse, y se aprecia la formación de un polvo blanco que precipita, sin embargo, no se observó la formación de algún sólido. Por lo tanto, los

subproductos formados de la hidrolisis del NaBH<sub>4</sub> son NaOH y B(OH)<sub>3</sub>, como se señala en la ecuación 4.3 [100, 101].



**Tabla 4. 2** Compuestos formados por la hidrolisis del NaBH<sub>4</sub> [102].

Compuesto	Δ Entalpia de formación (kJ/mol)
BO	-5.8
B(OH) <sub>3</sub>	-260
HBO <sub>2</sub>	-187
NaBO <sub>2</sub>	-253
NaOH	-175

Una siguiente etapa después de la adición del NaBH<sub>4</sub> es la formación del compuesto 4-nitrofenolato de sodio, tal como se observa en la ecuación 4.4, el cual según diferentes autores es un compuesto formado por la disociación del NaOH, compuesto formado durante la hidrolisis del agente reductor [9, 103].



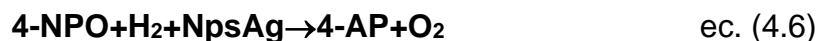
Al obtenerse el compuesto 4-nitrofenolato se puede llevar a cabo la hidrogenación de manera más sencilla y obtener el 4- AP, según la ecuación 4.5.

Se ha identificado una ruta directa en la que los protones (H<sup>+</sup>) interactúan con los átomos de oxígeno del grupo nitro. Al separarse de la molécula, los electrones libres del nitrógeno capturan otros protones del medio. Esto provoca la disociación de los enlaces dobles N=O, transformándose en enlaces simples N-O, donde se añaden más protones. Posteriormente, estos protones se liberan, permitiendo que el nitrógeno se una a otros protones para formar el grupo amina (NH<sub>2</sub>). Como resultado final, se produce el compuesto 4-aminofenol.

De igual manera, se ha mencionado la ruta indirecta, donde una vez separado un oxígeno en el grupo nitro, el doble enlace N=O, se convierte en un enlace simple permitiendo la formación del dímero 1,2-P-hidroxifenilhidracina. Posteriormente, los electrones libres del nitrógeno atraen protones del medio, formando grupos amina (NH<sub>2</sub>) y finalmente el 4-aminofenol. La diferencia entre estas rutas radica en la formación de los productos intermedios previos a la formación del producto final.



Finalmente, en la ecuación 4.6, se aprecia que las NpsAg intervienen como catalizador es decir no intervienen en la reacción y por lo tanto no generan subproductos

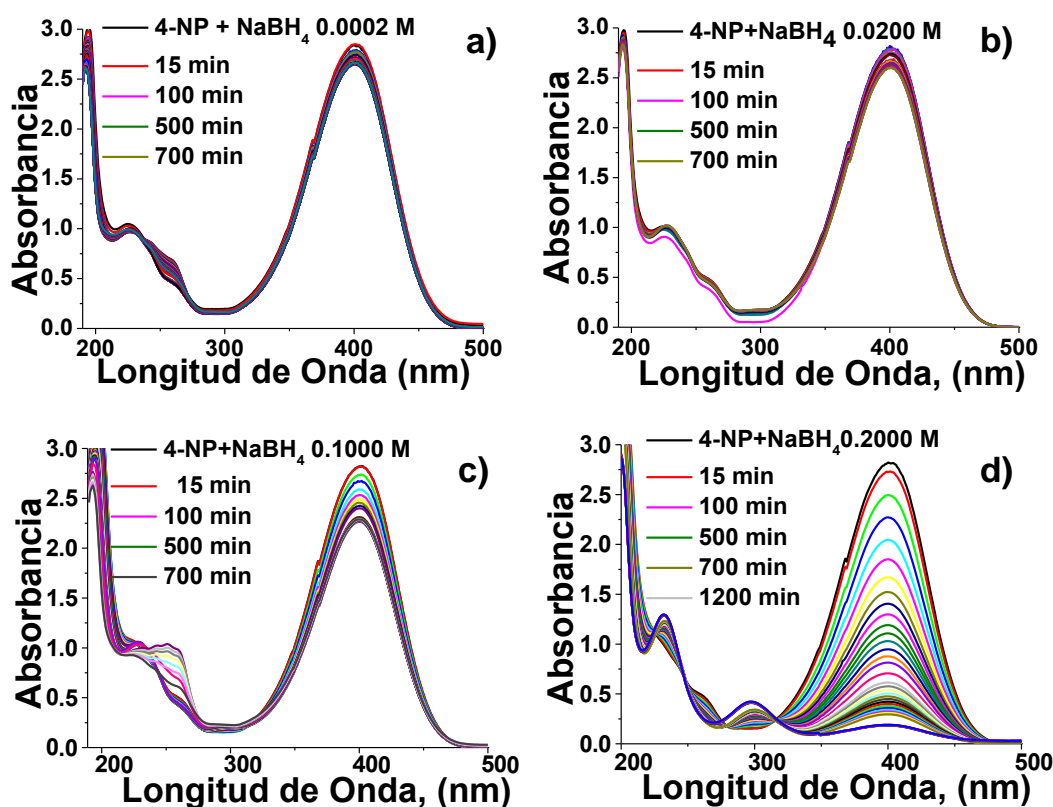


Un exceso de agente reductor NaBH<sub>4</sub> es necesario para llevar a cabo la formación del compuesto 4-NPO, algunos autores han mencionado que relaciones molares de 4-NP a NaBH<sub>4</sub> de 1:500, 1:1000, se mantienen estables [33, 56, 86, 104]. Por lo que, la concentración del NaBH<sub>4</sub> es una parte importante de este trabajo, así como conocer las condiciones de reacción para obtener 4-aminofenol.

La Fig. 4.9 muestra el análisis de la estabilidad 4-NP con el tiempo, teniendo como variable diferentes concentraciones de NaBH<sub>4</sub>. Las Fig. 4.9a-d presentan los espectros del 4-NP más la adición de NaBH<sub>4</sub> para las concentraciones de 0.0002 M, 0.0200 M, 0.1000 M y 0.2000 M donde se observa una ligera disminución en la intensidad de la banda de absorción localizada en 400 nm correspondiente a la transformación del 4-NP, después de 700, 700, 700 y 1200 min, respectivamente. La Fig. 4.9d presenta el espectro de absorción del 4-NP más la adición de NaBH<sub>4</sub> a una concentración 0.2 M, se observa que al incrementar el tiempo hay una notable disminución en la banda de absorción localizada en 401 nm, y un incremento considerable para la banda de absorción de 297 nm, lo cual sugiere que a esta concentración de NaBH<sub>4</sub> se inicia la hidrogenación del 4-NP para obtener 4-AP, después de 1200 min (20 h).

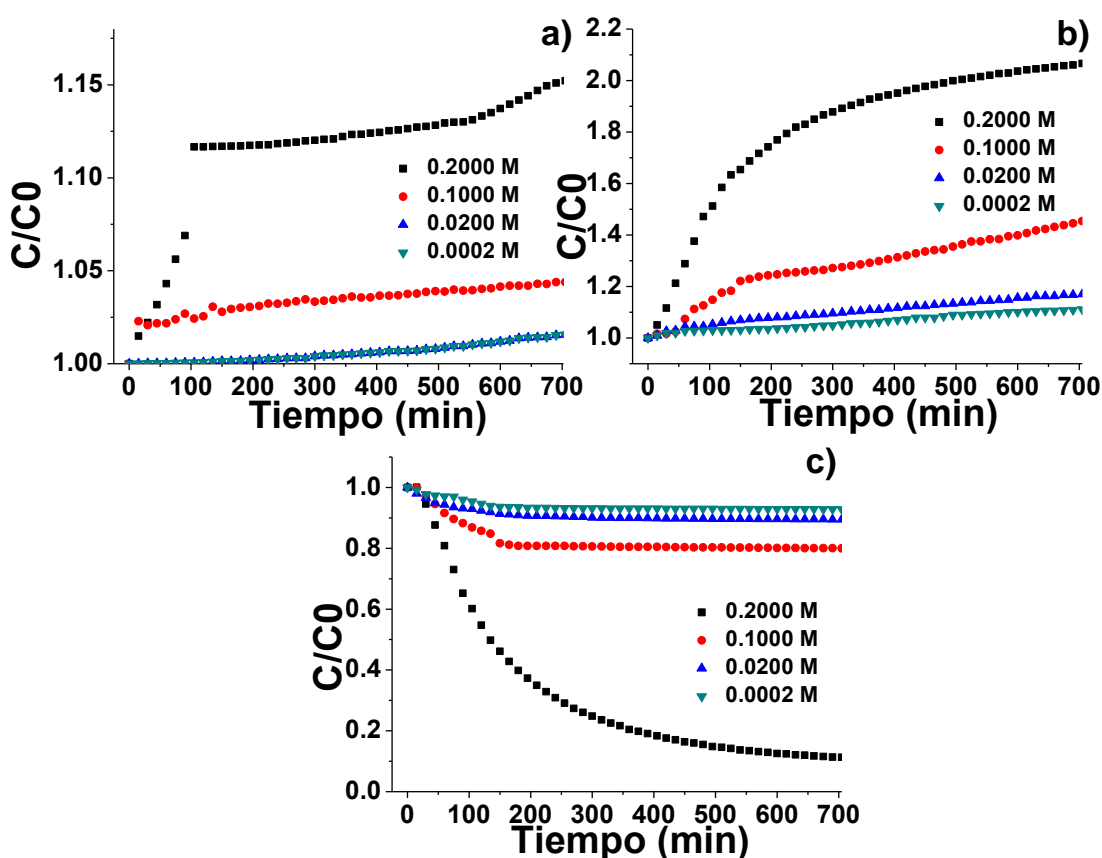
Los valores de absorbancia obtenidos en cada espectro, para las diferentes concentraciones de  $\text{NaBH}_4$  fueron sustituidos en la ecuación 4.1, para obtener el valor de la concentración (x).

En la Fig. 4.10 se muestran las gráficas de las concentraciones para los compuestos orgánicos después de la reacción de hidrogenación. La Fig. 4.10a presenta las concentraciones para el 4-AP calculadas en la longitud de onda de 231 nm, de acuerdo con la relación de concentraciones ( $C/C_0$ ) a mayor concentración de  $\text{NaBH}_4$  (0.200 M) hay un 0.15% de formación, mientras que a menores concentraciones las concentraciones son mínimas. En la Fig. 4.10b se aprecian las concentraciones para el 4-AP calculadas en la longitud de onda de 297 nm, donde la  $C/C_0$  hay una formación cercana al 100% de 4-AP cuando se utiliza la mayor concentración de agente reductor y a medida que se reduce la concentración del  $\text{NaBH}_4$  la formación es menor de 40% hasta un 10% cuando se usa la mínima concentración.



**Figura 4.1.** Espectros del 4-NP más la adición de  $\text{NaBH}_4$  para las concentraciones de a) 0.0002 M, b) 0.0200 M, c) 0.1000 M y d) 0.2000 M.

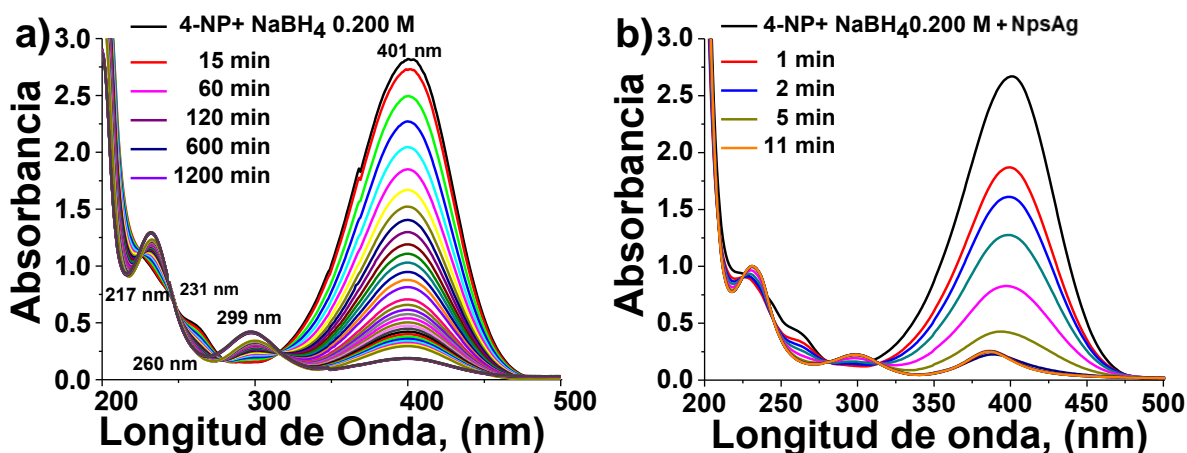
Finalmente, en la Fig. 4.10c se muestran las concentraciones del 4-NPO calculadas en la longitud de onda de 401 nm, y donde se observa que a mayor concentración de agente reductor hay una disminución cercana al 100% de este compuesto, a menores concentraciones de  $\text{NaBH}_4$  se aprecia que ocurre una reducción del 5%. Estos resultados nos indican que la reacción de hidrogenación del 4-NP de puede llevar a cabo usando solo el agente reductor, lo cual contradice lo que algunos autores han mencionada que la reacción de 4-NP con  $\text{NaBH}_4$  puede mantenerse estable con el tiempo.



**Figura 4.2.** Gráficas de las relaciones  $C/C_0$  para los compuestos orgánicos después de la reacción de hidrogenación, a) 4-AP (231 nm), b) 4-AP (297 nm) y c) 4-NPO (401 nm).

#### 4.5 Estudio de la hidrogenación de 4-NP con NaBH<sub>4</sub> y NpsAg

En la Fig. 4.11 se muestran los espectros de absorción de la reacción de hidrogenación y su comparación usando solo el agente reductor NaBH<sub>4</sub> (Fig. 4.11a) y usando NpsAg como catalizador (Fig-4.11b); donde se observa la influencia de las NpsAg en el tiempo de reacción al pasar de 1200 min, cuando se agrega el agente reductor, a 11 min cuando se utilizan las NpsAg. Cabe mencionar que para los siguientes estudios de la hidrogenación del 4-NP usando NpsAg se obtuvieron espectros similares como en la Fig 4.11b y de los cuales se tomaron los valores de absorbancia para calcular las concentraciones del 4-NP y 4-AP.

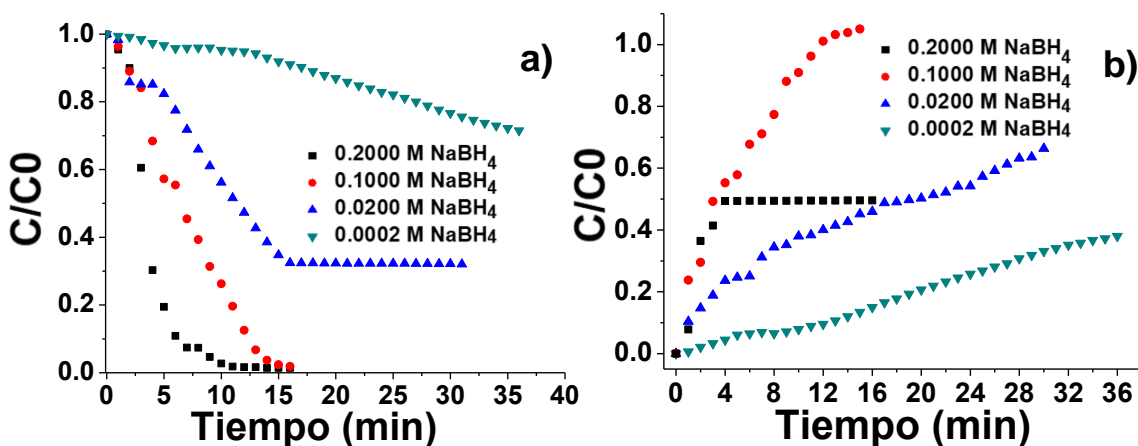


**Figura 4.3.** Comparación de los espectros de absorción de la reacción de hidrogenación del 4-NP usando a) agente reductor 0.5 mL NaBH<sub>4</sub> a una concentración 0.200 M y b) 2 mL de NpsAg.

En la Fig. 4.12 se presentan los datos de las concentraciones calculadas a partir de la reacción de hidrogenación con NpsAg y se agruparon en los gráficos de acuerdo con el volumen de catalizador utilizado, teniendo como variable la concentración de NaBH<sub>4</sub>. La Fig. 4.12a muestra los gráficos para la reducción del 4-NP en función del tiempo de reacción para un volumen de 0.125 mL de NpsAg, se observa que al usar una mayor concentración de NaBH<sub>4</sub> se reduce aproximadamente el 100% de 4-NPO en 10 min, mientras que a menores concentraciones de NaBH<sub>4</sub> (0.1, 0.020 y 0.0002 M) el tiempo aumenta en 15, 30 y 35 min, sin embargo, no se reduce en su totalidad.

Mientras que en la Fig. 4.12b, se observan que las concentraciones de formación del 4-AP es más rápida a una mayor concentración del agente reductor, pero no se logra una formación del 100% de 4-AP, en comparación con la concentración de 0.1 M donde se obtiene una mayor formación del compuesto amino.

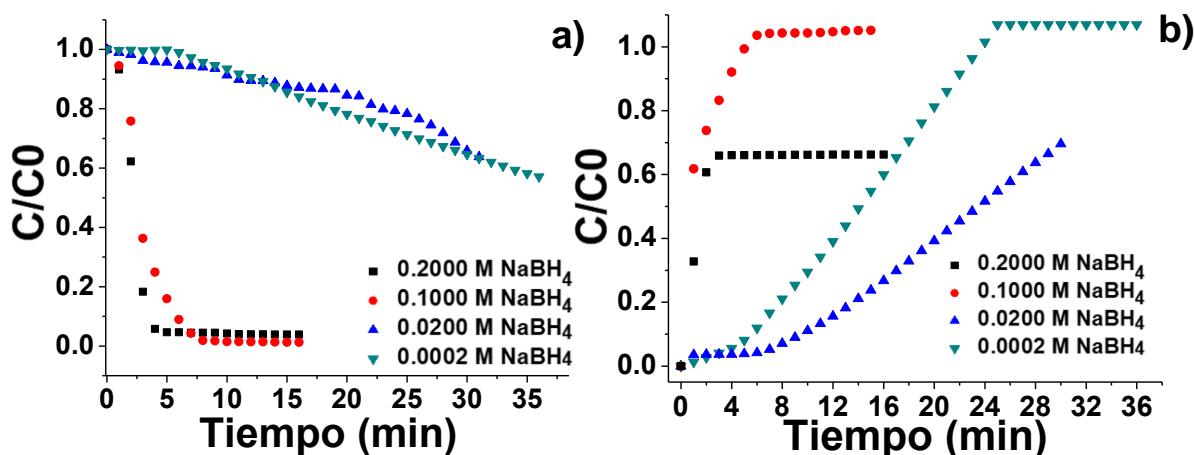
Estos resultados nos indican que al usar una mayor concentración de NaBH<sub>4</sub> se puede obtener una reducción del 100% y en forma más rápida del 4-NP, sin embargo, la formación del 4-AP no será del 100%, lo cual puede deberse a la formación de un producto intermedio como una hidroxiquinona u otro compuesto intermedio, lo que impide la hidrogenación del 4-NP al 100% [105].



**Figura 4.4.** Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 0.125 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de NaBH<sub>4</sub>, a) 4-NPO y b) 4-AP.

En la Fig. 4.13 se presentan los datos agrupados de las concentraciones calculadas a partir de la reacción de hidrogenación con NpsAg, teniendo como variable la concentración de NaBH<sub>4</sub>. La Fig. 4.13a muestra los gráficos para la reducción del 4-NP en función del tiempo de reacción para un volumen de 0.250 mL de NpsAg, se observa que al usar una mayor concentración de NaBH<sub>4</sub> se reduce aproximadamente el 97% de 4-NPO en 5 min, mientras que a una menor concentraciones de NaBH<sub>4</sub> (0.1 M) se logra una reducción del 100% de 4-NPO en un tiempo de 8 min, y menores concentraciones de NaBH<sub>4</sub> se reduce un 40% del

compuesto orgánico en 35 min. Para la formación del 4-AP (Fig. 4.12b), se observa que, a una mayor concentración del agente reductor, no se logra una formación del 100% de 4-AP, en comparación con la concentración de 0.1 M donde se obtiene una mayor formación del compuesto amino en aproximadamente 8 min, y a menores concentraciones de agente reductor se puede prolongar la reacción hasta 35 min.

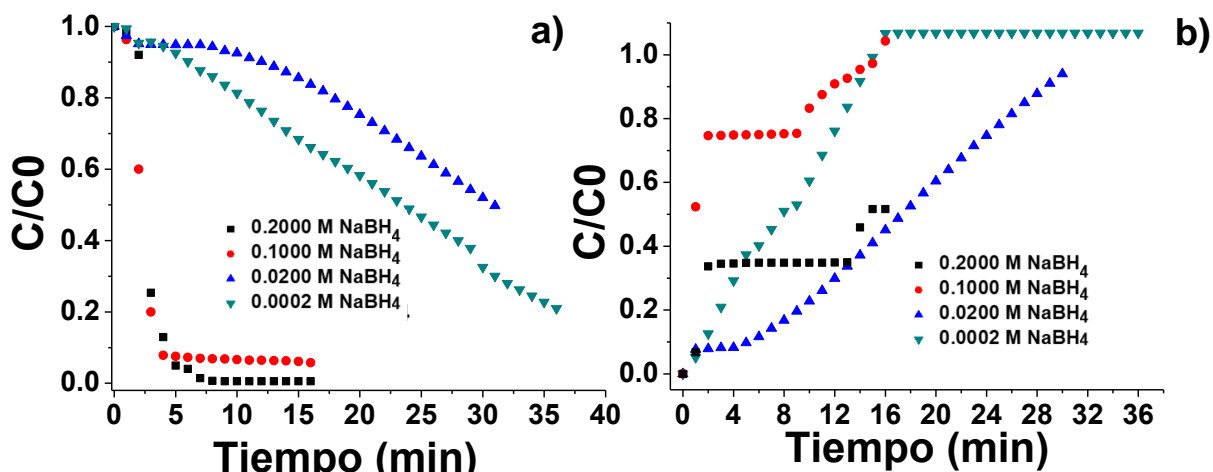


**Figura 4.5.** Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 0.250 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de NaBH<sub>4</sub>, a) 4-NPO y b) 4-AP.

En la Fig 4.14 se presentan los datos agrupados de las concentraciones calculadas a partir de la reacción de hidrogenación con NpsAg, teniendo como variable la concentración de NaBH<sub>4</sub>. La Fig. 4.14a muestra los gráficos para la reducción del 4-NP en función del tiempo de reacción para un volumen de 0.500 mL de NpsAg, en esta concentración se observa, que al usar una mayor concentración de NaBH<sub>4</sub> se reduce aproximadamente el 100% de 4-NPO en 8 min, mientras que a una menor concentraciones de NaBH<sub>4</sub> (0.1 M) se logra una reducción del 95% de 4-NPO en un tiempo de 8 min, y menores concentraciones de NaBH<sub>4</sub> se reduce un 50% del compuesto orgánico en 35 min. Para la formación del 4-AP (Fig. 4.14b), se observan que, a una mayor concentración del agente reductor, no se logra una formación del 100% de 4-AP, en comparación con la concentración de 0.1 M donde se obtiene

una mayor formación del compuesto amino en aproximadamente 8 min, y a menores concentraciones de agente reductor se puede prolongar la reacción hasta 35 min, pero una mayor formación del compuesto 4-AP.

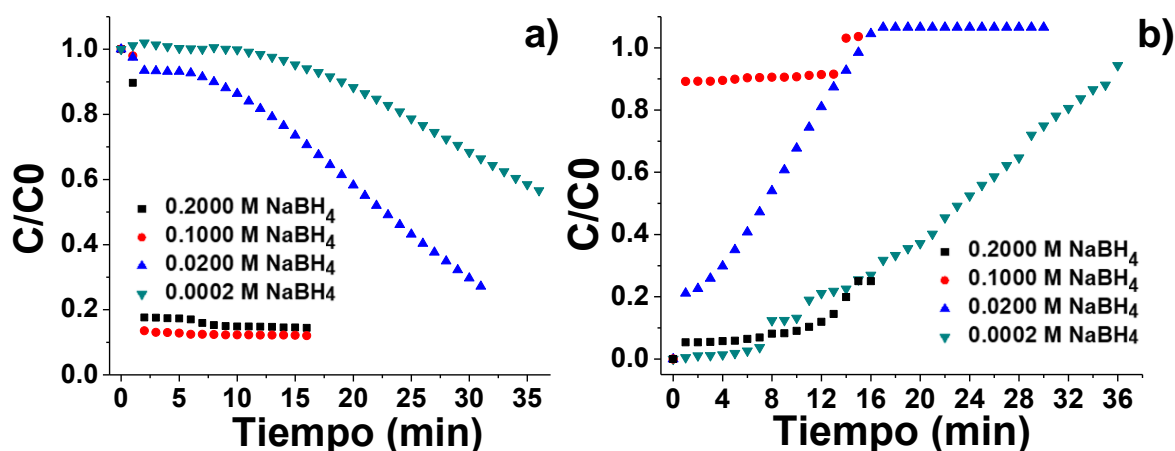
Estos resultados presentan un tiempo de 8 min en la hidrogenación del 4-NP en comparación con los 8 y 12 obtenidos por diferentes autores [106].



**Figura 4.6.** Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 0.500 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de  $\text{NaBH}_4$ , a) 4-NPO y b) 4-AP.

En la Fig. 4.15 se presentan los datos agrupados de las concentraciones calculadas a partir de la reacción de hidrogenación con NpsAg, teniendo como variable la concentración de  $\text{NaBH}_4$ . La Fig. 4.15a muestra los gráficos para la reducción del 4-NP en función del tiempo de reacción para un volumen de 1.000 mL de NpsAg, en esta reacción se observa, que para una mayor concentración de  $\text{NaBH}_4$  se reduce aproximadamente el 85% de 4-NPO en 3 min, mientras que a una menor concentraciones de  $\text{NaBH}_4$  (0.1 M) se logra una reducción del 90% de 4-NPO en un tiempo de 3 min, y menores concentraciones de  $\text{NaBH}_4$  se reduce un 40% del compuesto orgánico en 35 min. En la formación del 4-AP (Fig. 4.15b), se observan que, a una mayor concentración del agente reductor, se obtiene una formación del 20% de 4-AP, en comparación con la concentración de 0.1 M donde se obtiene un

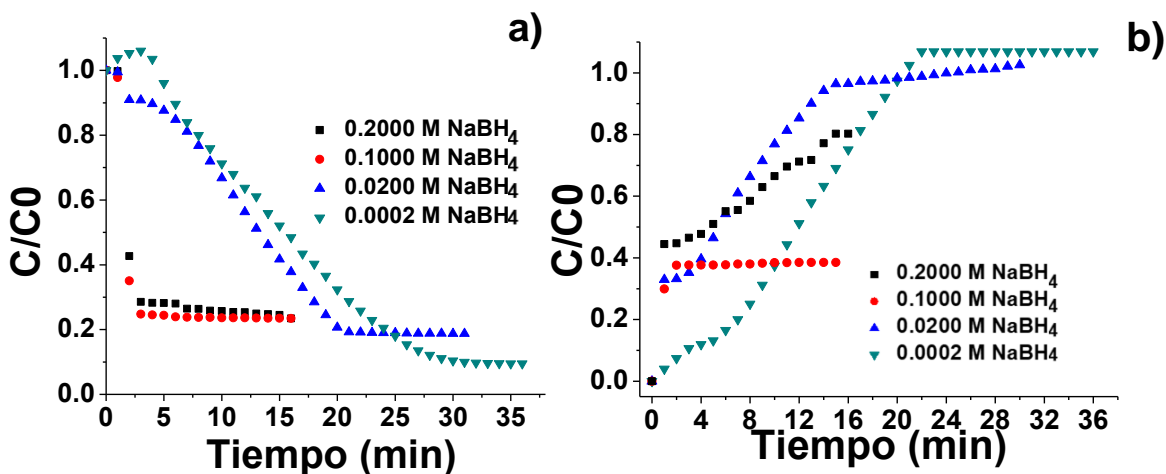
90% de formación del compuesto amino en aproximadamente 3 min, y a menores concentraciones de agente reductor se puede prolongar la reacción hasta 35 min, pero una mayor formación del compuesto 4-AP.



**Figura 4.7.** Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 1.000 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de NaBH<sub>4</sub>, a) 4-NPO y b) 4-AP.

En la Fig. 4.16 se presentan los datos agrupados de las concentraciones calculadas a partir de la reacción de hidrogenación con NpsAg, teniendo como variable la concentración de NaBH<sub>4</sub>. La Fig. 4.16a muestra los gráficos para la reducción del 4-NP en función del tiempo de reacción para un volumen de 2.000 mL de NpsAg, en esta concentración se observa, que para una mayor concentración de NaBH<sub>4</sub> se reduce aproximadamente el 75% de 4-NPO en 2 min, mientras que a una menor concentraciones de NaBH<sub>4</sub> (0.1 M) se logra una reducción del 80% de 4-NPO en un tiempo de 2 min, y menores concentraciones de NaBH<sub>4</sub> se reduce un 90% del compuesto orgánico en 35 min. Mientras que en la formación del 4-AP (Fig. 4.16b), se observan que, a una mayor concentración del agente reductor, se obtiene una formación del 42% de 4-AP en 3 min, para la concentración de 0.1 M donde se obtiene un 39% de formación del compuesto amino en aproximadamente 3 min, y a menores concentraciones de agente reductor se puede prolongar la reacción hasta 35 min, pero una mayor formación del compuesto 4-AP.

Los tiempos obtenidos se encuentran por debajo de los reportados por diferentes autores, aunque cabe mencionar que hay pocos trabajos utilizando esta concentración de  $\text{NaBH}_4$  debido a que se ha mencionado que se necesita un exceso de  $\text{NaBH}_4$  para llevar a cabo el proceso de hidrogenación [107].

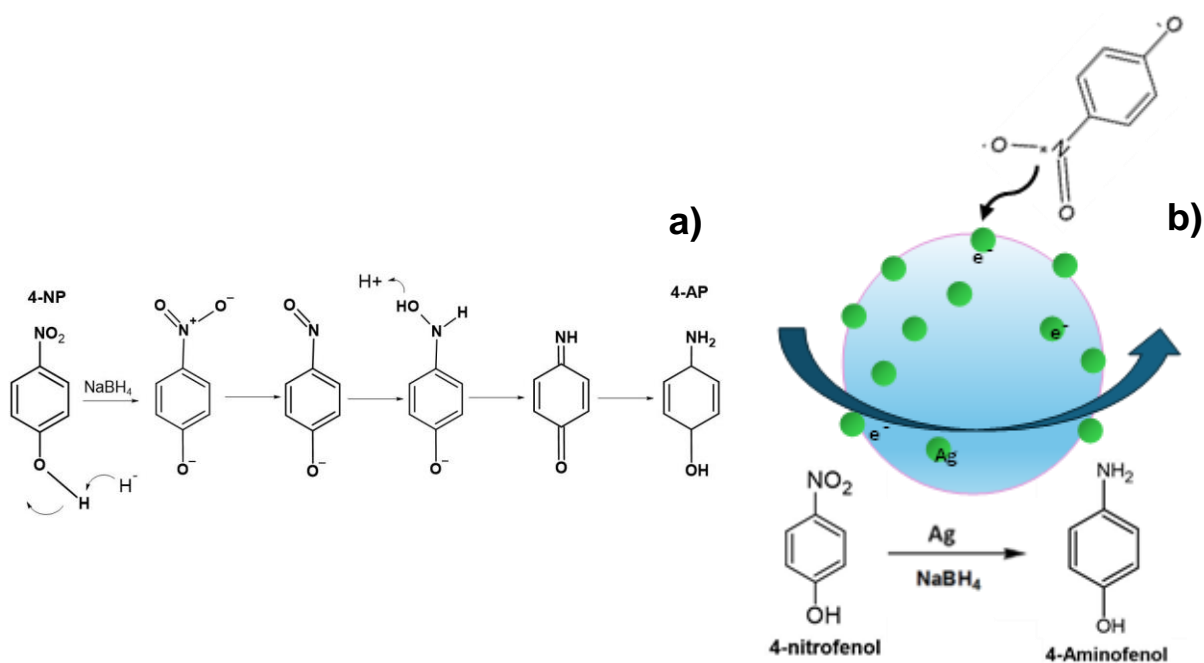


**Figura 4.8.** Gráficos de las concentraciones de los compuestos orgánicos en función del tiempo para la reacción de hidrogenación usando un volumen de 2.000 mL de NpsAg y diferentes concentraciones de  $\text{NaBH}_4$ , a) 4-NPO y b) 4-AP.

Los resultados obtenidos mostraron la efectividad de las NpsAg para transformar el 4-NP a 4-AP en menor tiempo, en comparación con la reacción de hidrogenación sin catalizador, esto se debe al área superficial disponible en el catalizador. Sin embargo, al usarse un mayor volumen de NpsAg se observó que el tiempo en el que se llevó a cabo la hidrogenación disminuyó respecto a menores volúmenes de catalizador, esto es atribuido principalmente a las interacciones electrostáticas que ocurren entre las NpsAg con carga negativa y la parte positiva del 4-NP, lo cual permite que las nanopartículas adsorban las moléculas de forma selectiva modificando parcialmente la carga del catalizador y por consecuente ocurra una agregación entre las NpsAg, disminuyendo su área superficial y el tiempo de reacción de la hidrogenación del 4-NP.

El 4-NP se transforma en el ion 4-nitrofenolato (4-NPO) cuando se le sustrae un protón ( $\text{H}^+$ ) cuando se le adiciona el  $\text{NaBH}_4$ ; cuando éste compuesto se encuentra

en solución, el ion borano ( $\text{BH}_4^-$ ) actúa como donante de electrones, mientras que el 4-NPO, que se encuentra ionizado, es aceptor de electrones (Fig.17a) este proceso se lleva a cabo sin la presencia de algún catalizador y puede realizarse en tiempos de aproximadamente 1200 min. Al agregar NpsAg la reacción disminuye su tiempo de reacción debido a que las nanopartículas actúan como soporte tanto para el BSPP, así como a las moléculas del 4-NP, las cuales son atraídas y adsorbidas en la superficie del catalizador [108, 109], lo que facilita la transferencia de electrones de las moléculas donadoras a las receptoras, produciendo así que, los electrones libres de los oxígenos del grupo sulfonato del BSPP atraigan electrostáticamente a los protones ( $\text{H}^+$ ) disueltos en la solución (Fig. 17b), permitiendo la transformación del 4-NP a 4-AP en un período de tiempo de 15 min. Ésta transformación coincide con la ruta mencionada para la reducción de 4-NP: (i) adsorción de hidrógeno y adsorción de 4-NP en la superficie de NpsAg, (ii) transferencia de electrones del ion  $\text{BH}_4^-$  mediada por NpsAg hacia el 4-NP y (iii) desorción de 4-AP hacia el medio [110]. Estos resultados presentan un tiempo de 3 min en la hidrogenación del 4-NP en comparación con los 20 min y hasta 120 min obtenidos por otros autores, [111-114].



**Figura 4.17** Esquema del mecanismo propuesto para la reacción de hidrogenación de 4-NP a 4-AP, a) sin uso de catalizador y b) con NpsAg como catalizador. [elaboración propia].

## **CAPÍTULO V CONCLUSIONES**

En conclusión, la hidrogenación del 4-NP a 4-AP fue lograda con éxito en presencia del  $\text{NaBH}_4$  y de manera más rápida usando NpsAg como catalizador. Los resultados de SEM muestran que por el método de reducción química se pueden obtener NpsAg con morfología cuasi esférica y con tamaño promedio de 15 nm, sin formación de aglomerados, mientras que potencial zeta indica que las NpsAg son estables debido a los oxígenos en el extremo de la molécula del BSPP que induce repulsiones electrostáticas. El estudio de la estabilidad de la hidrólisis del  $\text{NaBH}_4$  confirma la presencia radicales hidróxido en la solución, sugiriendo que se debe utilizar el  $\text{NaBH}_4$  después de 30 min de haberse preparado. Mediante espectroscopia de UV-Vis se comprobó que usando una concentración de 0.200 M de  $\text{NaBH}_4$  se induce la hidrogenación del 4-NP y se obtiene 4-AP en 1200 min. La misma concentración de  $\text{NaBH}_4$  y empleando un volumen de 0.125 mL de NpsAg la reacción se puede llevar a cabo hasta en 15 min, mientras que usando un volumen de 2 mL se puede lograr en 3 min, demostrando así la actividad catalítica de las NpsAg.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Xiao, W.-D., et al., Lignin-derived carbon coated nanoscale zero-valent iron as a novel bifunctional material for efficient removal of Cr (VI) and organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 2022. 299: p. 121689.
2. Mallakpour, S. and Z. Amini, Green synthesis of Ag ultra-fine nano-catalyst supported on layered double oxide and chitosan: Accelerated reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Journal of Cleaner Production*, 2022. 381: p. 135154.
3. Baye, A.F., A. Rajkamal, and H. Kim, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-assisted biomass carbon with stable graphitized N-species for efficient detection and treatment of 4-nitrophenol contaminant. *Journal of Cleaner Production*, 2023. 427: p. 139230.
4. Krishnaveni, V., et al., Hybridization of Palladium Nanoparticles with Aromatic-Rich SU-101 Metal-Organic Framework for Effective Transfer Hydrogenation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2022. 2022(25): p. e202200314.
5. Huang, X., D. Wu, and D. Cheng, Porous Co<sub>2</sub>P nanowires as high efficient bifunctional catalysts for 4-nitrophenol reduction and sodium borohydride hydrolysis. *Journal of colloid and interface science*, 2017. 507: p. 429-436.
6. Mohamed, M.M. and M.S. Al-Sharif, Visible light assisted reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts synthesized by hybrid templates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. 142: p. 432-441.
7. Li, J., et al., Poly (amic acid) salt-mediated palladium and platinum nanoparticles as highly active and recyclable catalysts for hydrogenation of nitroarenes in water under ambient conditions. *Applied Organometallic Chemistry*, 2019. 33(2): p. e4717.
8. Singh, J., et al., Green synthesis of silver nanoparticles using sun dried tulsi leaves and its catalytic application for 4-Nitrophenol reduction. *Journal of environmental chemical engineering*, 2018. 6(1): p. 1468-1474.

9. Huang, Y.-B., et al., Ag nanocomposites in biomass utilization: From tailored catalytic materials to chemical conversions. *Chem Catalysis*, 2023.
10. Lee, S.J., et al., Eco-friendly synthesis of lignin mediated silver nanoparticles as a selective sensor and their catalytic removal of aromatic toxic nitro compounds. *Environmental Pollution*, 2021. 269: p. 116174.
11. Zhang, K., et al., Recent advances in the nanocatalyst-assisted  $\text{NaBH}_4$  reduction of nitroaromatics in water. *ACS omega*, 2019. 4(1): p. 483-495.
12. Abdullah, H. and D.-H. Kuo, Utilization of photocatalytic hydrogen evolved (Zn, Sn)(O, S) nanoparticles to reduce 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. 44(1): p. 191-201.
13. Strachan, J., A.F. Masters, and T. Maschmeyer, Chevrel phase nanoparticles as electrocatalysts for hydrogen evolution. *ACS Applied Nano Materials*, 2021. 4(2): p. 2030-2036.
14. Malik, S., K. Muhammad, and Y. Waheed, Nanotechnology: A revolution in modern industry. *Molecules*, 2023. 28(2): p. 661.
15. Formoso, I., et al., Progress of nanotechnology in the development of medicines, in *Nanotechnology and Regenerative Medicine*. 2023, Elsevier. p. 1-21.
16. Ríos, Á., *Microchimica Acta with X international congress on analytical nanoscience and nanotechnology, X NyNA 2022*. *Microchimica Acta*, 2023. 190(8): p. 309.
17. Anu Mary Ealia, S. and M.P. Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017. 263: p. 32.
18. Jamkhande, P.G., et al., Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019. 53: p. 24.
19. Joudeh, N. and D. Linke, Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *J Nanobiotechnology*, 2022. 20(1): p. 262.

20. Alharbi, N.S., N.S. Alsubhi, and A.I. Felimban, Green synthesis of silver nanoparticles using medicinal plants: Characterization and application. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2022. 15(3): p. 109-124.
21. Al-Zaqri, N., et al., Photocatalytic degradation of rhodamine B and methylene blue using novel *Spinacia oleracea*-based Ag nanoparticles: experimental and theoretical analysis. *The European Physical Journal Plus*, 2023. 138(10): p. 958.
22. Shilpa, M., et al., Decentralized core-shell Au/Ag bimetallic nanostructures prepared via green approach for catalytic and antimicrobial applications. *Materials Science and Engineering: B*, 2023. 298: p. 116893.
23. Deshmukh, S.P., et al., Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2019. 97: p. 954-965.
24. Wei, L., et al., Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug Discov Today*, 2015. 20(5): p. 595-601.
25. Peng, S., et al., Polyimide with half encapsulated silver nanoparticles grafted ceramic composite membrane: Enhanced silver stability and lasting anti-biofouling performance. *Journal of Membrane Science*, 2020. 611: p. 118340.
26. Yaqoob, A.A., K. Umar, and M.N.M. Ibrahim, Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review. *Applied Nanoscience*, 2020. 10(5): p. 1369-1378.
27. Zhang, X.F., et al., Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. LID - 10.3390/ijms17091534 [doi] LID - 1534. (1422-0067 (Electronic)).
28. Akter, M., et al., A systematic review on silver nanoparticles-induced cytotoxicity: Physicochemical properties and perspectives. *J Adv Res*, 2018. 9: p. 1-16.
29. Jyoti, K. and A. Singh, Green synthesis of nanostructured silver particles and their catalytic application in dye degradation. *J Genet Eng Biotechnol*, 2016. 14(2): p. 311-317.

30. Chinnasamy, R., et al., Eco-friendly synthesis of Ag-NPs using *Endostemon viscosus* (Lamiaceae): antibacterial, antioxidant, larvicidal, photocatalytic dye degradation activity and toxicity in zebrafish embryos. *Environmental Research*, 2023. 218: p. 114946.
31. Morsi, M., et al., Hybrid MWCNTs/Ag nanofiller reinforced PVP/CMC blend-based polymer nanocomposites for multifunctional optoelectronic and nanodielectric applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023. 31(2): p. 664-676.
32. Gao, X., et al., Simultaneous effect of high intensity ultrasound power, time, and salt contents on gelling properties of silver carp surimi. *Food Chemistry*, 2023. 403: p. 134478.
33. Rani, P., et al., Catalytic and antimicrobial potential of green synthesized Au and Au@ Ag core-shell nanoparticles. *Chemosphere*, 2023. 317: p. 137841.
34. Mukherji, S., et al., Synthesis and characterization of size- and shape-controlled silver nanoparticles. *Physical Sciences Reviews*, 2019. 4(1).
35. Sun, X. and Y. Luo, Preparation and size control of silver nanoparticles by a thermal method. *Materials Letters*, 2005. 59(29-30): p. 3847-3850.
36. Li, Y., et al., Synthesis of silver nanoparticles by electron irradiation of silver acetate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006. 251(2): p. 425-428.
37. Tsuji, T., et al., Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. *Applied Surface Science*, 2002. 202(1): p. 80-85.
38. Malik, M.A., M.Y. Wani, and M.A. Hashim, Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012. 5(4): p. 397-417.
39. Esquivel-Figueroa, R.d.I.C., et al., Síntesis biológica de nanopartículas de plata: revisión del uso potencial de la especie *Trichoderma*. *Revista Cubana de Química*, 2021. 33: p. 23-45.

40. Zaheer, Z., et al., Preparation of silver nanoparticles using tryptophan and its formation mechanism. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010. 81(2): p. 587-592.
41. Ahmad, N., et al., A kinetic study of silver nanoparticles formation from paracetamol and silver (I) in aqueous and micellar media. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010. 78(1): p. 109-114.
42. Chou, K.-S. and C.-Y. Ren, Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method. *Materials chemistry and physics*, 2000. 64(3): p. 241-246.
43. Hasan, K.M.F., et al., Functional silver nanoparticles synthesis from sustainable point of view: 2000 to 2023 – A review on game changing materials. *Heliyon*, 2022. 8(12): p. e12322.
44. Rabiee, N.A.-O., et al., Functionalized Silver and Gold Nanomaterials with Diagnostic and Therapeutic Applications. LID - 10.3390/pharmaceutics14102182 [doi] LID - 2182. (1999-4923 (Print)).
45. Shumi, G., et al., Biosynthesis of Silver Nanoparticles Functionalized with Histidine and Phenylalanine Amino Acids for Potential Antioxidant and Antibacterial Activities. *ACS Omega*, 2023. 8(27): p. 24371-24386.
46. Soorash, A., et al., Surface Functionalization of Silver Nanoparticles: Novel Applications for Insect Vector Control. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011. 3(10): p. 3779-3787.
47. Zharkova, M.S., et al., Silver Nanoparticles Functionalized With Antimicrobial Polypeptides: Benefits and Possible Pitfalls of a Novel Anti-infective Tool. *Frontiers in Microbiology*, 2021. 12.
48. Boruah, B.S., N.K. Daimari, and R. Biswas, Functionalized silver nanoparticles as an effective medium towards trace determination of arsenic (III) in aqueous solution. *Results in Physics*, 2019. 12: p. 2061-2065.
49. Yon, M., et al., Easy colorimetric detection of gadolinium ions based on gold nanoparticles: key role of phosphine-sulfonate ligands. *Nanoscale Adv*, 2020. 2(10): p. 4671-4681.

50. Zhong, J., et al., The bis(p-sulfonatophenyl)phenylphosphine-assisted synthesis and phase transfer of ultrafine gold nanoclusters. *J Colloid Interface Sci*, 2011. 361(1): p. 59-63.
51. Fatima, U., et al., Facile green synthesis of *Phyllanthus emblica* extract based Ag-NPs for antimicrobial and response surface methodology based catalytic reduction applications. *Journal of Cleaner Production*, 2024. 434: p. 140003.
52. Moyado, S.F.U.h.b.g.c.b.i.B.W.C.D., *Catalizadores*. 2016: FCE - Fondo de Cultura Económica.
53. Alzahrani, E.A., et al., Facile Green Synthesis of ZnO NPs and Plasmonic Ag-Supported ZnO Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Water*, 2023. 15(3): p. 384.
54. Horta-Fraijo, P., et al., Catalytic Transformation of Positional Nitrophenol Isomers on Highly Active Ag/Linde-Type A4 Zeolite: A Comparative Analysis. *ChemNanoMat*, 2023. 9(3): p. e202200464.
55. Kibar, M.E., et al., Assessment of Homogeneous and Heterogeneous Catalysts in Transesterification Reaction: A Mini Review. *ChemBioEng Reviews*, 2023. 10(4): p. 412-422.
56. Vu, A.N., et al., Facile Hydrothermal Synthesis of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cellulose Nanocomposite as Highly Active Catalyst for 4-Nitrophenol and Organic Dye Reduction. *Polymers*, 2023. 15(16): p. 3373.
57. Kanimozhi, S. and M. Kanthimathi, Chapter 15 - Green nanoparticles for industrially important reactions, in *Nanoparticles in Green Organic Synthesis*, S. Bhunia, et al., Editors. 2023, Elsevier. p. 453-465.
58. Nagaraj, K., et al., Silver nanoparticles using *Cassia Alata* and its catalytic reduction activities of rhodamine6G, methyl orange and methylene blue dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023. 155: p. 110985.
59. Saxena, M. and R. Saxena, Fast and efficient single step synthesis of modified magnetic nanocatalyst for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*, 2022. 276: p. 125437.
60. Mitchell, S.C., P. Carmichael, and R. Waring, Aminophenols, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. %U

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.0113091413092003.a01.pub2>.

61. Polat, K., M.L. Aksu, and A.T. Pekel, Electroreduction of nitrobenzene to p-aminophenol using voltammetric and semipilot scale preparative electrolysis techniques. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002. 32(2): p. 217-223.
62. Ellis, F. and C. Royal Society of, Paracetamol : a curriculum resource. 2002, Cambridge: Royal Society of Chemistry Cambridge.
63. Travis, A.S., Manufacture and uses of the Anilines: A Vast Array of Processes and Products, in *The Chemistry of Anilines*. 2007, %U <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470871737.ch13>. p. 715-782.
64. Tabanlıgil Calam, T. and G. Taşkın Çakıcı, A sensitive method for the determination of 4-aminophenol using an electrochemical sensor based on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022. 114: p. 104728.
65. Rehman, A., et al., Enhancing 4-aminophenol detection using bismuth ferrite nanoparticles in functional nanochannels. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024. 186: p. 111833.
66. Tranchant, M., et al., Efficient and green electrochemical synthesis of 4-aminophenol using porous Au micropillars. *Applied Catalysis A: General*, 2020. 602: p. 117698.
67. Chandio, A.A., et al., Eco-Friendly Conversion of p-Nitrophenol into p-Aminophenol Using Calix[4]arene Derived CuO Nanoparticles: An Excellent Catalytic Agent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2023. 43(6): p. 4843-4855.
68. Inkson, B.J., 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, G. Hübschen, et al., Editors. 2016, Woodhead Publishing. p. 17-43.
69. Datye, A. and A. DeLaRiva, Scanning Electron Microscopy (SEM), in *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*, I.E. Wachs and M.A. Banares, Editors. 2023, Springer International Publishing: Cham. p. 359-380.

70. Serrano-Lotina, A., et al., Zeta potential as a tool for functional materials development. *Catalysis Today*, 2023. 423: p. 113862.
71. Mahy, J.G., et al., Enhanced Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Using Metallic Silver Nanoparticles under UV/Visible Light for the Removal of p-Nitrophenol from Water. *Catalysts*, 2023. 13(5): p. 842.
72. Wachs, I.E. and M.A.U.h.b.g.c.b.i.r. Bañares, *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*. 2023: Springer International Publishing.
73. Matamoros-Ambrocio, M., E. Sánchez-Mora, and E. Gómez-Barojas, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Substrates Based on Ag-Nanoparticles and Ag-Nanoparticles/Poly (methyl methacrylate) Composites. *Polymers*, 2023. 15(12): p. 2624.
74. Assi, Z., *Structural and chemical investigations of the thermal behavior of BH based materials (NaBH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) and their oxidation metaborate by-products*. 2016.
75. Li, P., *Phase Behavior and Reaction Mechanism Study of Hydrogen Storage in Sodium Borohydride*. 2013, University of Pittsburgh.
76. Abahussain, A.A.M., *Electrochemical Engineering aspects of a direct borohydride fuel cell*. 2020, University of Southampton.
77. Ghiat, I., et al., Catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst made from reduced SiO<sub>2</sub>@ NiPhy. *Research on Chemical Intermediates*, 2023. 49(10): p. 4349-4365.
78. Zhang, F., et al., Nanosilver anchored alginate/poly (acrylic acid/acrylamide) double-network hydrogel composites for efficient catalytic degradation of organic dyes. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2023: p. 1-13.
79. Gangwar, K. and P. Jeevanandam, Synthesis of SnO<sub>2</sub>-Ag nanocomposites via thermal decomposition method and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol and photocatalytic degradation of congo red. *Journal of Molecular Structure*, 2023. 1285: p. 135423.
80. Bae, S., et al., Effect of NaBH<sub>4</sub> on properties of nanoscale zero-valent iron and its catalytic activity for reduction of p-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. 182: p. 541-549.

81. Mukherji, S., et al., Synthesis and characterization of size-and shape-controlled silver nanoparticles. *Physical Sciences Reviews*, 2018. 4(1): p. 20170082.
82. Bulavinets, T., et al., Influence of optical radiation on the silver nanoparticles formation. *Applied Nanoscience*, 2022: p. 1-7.
83. Pragatisheel and J. Prakash, Silver nanostructures, chemical synthesis methods, and biomedical applications. *Applications of Nanotechnology for Green Synthesis*, 2020: p. 281-303.
84. Ping, J., D. Zhao, and C. Tianrui, The Role of Bis(p-Sulfonatophenyl)Phenylphosphine in Stabilizing Gold Nanoparticles. 2015.
85. Heuer-Jungemann, A., et al., The Role of Ligands in the Chemical Synthesis and Applications of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 2019. 119(8): p. 4819-4880.
86. Zheng, Z., et al., Magnetic covalent organic framework for the adsorption of silver nanoparticles and recycled as surface-enhanced Raman substrate and high-efficiency catalysts for 4-nitrophenol degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023. 30(12): p. 34636-34648.
87. KP, M. and S.P. Damodaran, Amine-functionalized reduced graphene oxide-supported silver nanoparticles for superior catalytic reduction of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023. 30(42): p. 96114-96124.
88. An, V.N. and P.B. Thang, Facile Hydrothermal Synthesis of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cellulose Nanocrystals Nanocomposite as Highly Active Catalyst for 4-Nitrophenol and Toxic Organic Dyes. 2023.
89. Sun, B., X. Li, and J. Zheng, Hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> for portable proton exchange membrane fuel cell. *Materials Reports: Energy*, 2023: p. 100248.
90. Li, Y., et al., Photo-thermal synergic enhancement of CoxFeAl-LDHs for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. *Applied Surface Science*, 2023. 610: p. 155325.

91. Velgosova, O., et al., Influence of Reagents on the Synthesis Process and Shape of Silver Nanoparticles. *Materials* 2022, 15, 6829. 2022, s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published ....
92. Pratiwi, R.A. and A.B.D. Nandiyanto, How to read and interpret UV-VIS spectrophotometric results in determining the structure of chemical compounds. *Indonesian Journal of Educational Research and Technology*, 2022. 2(1): p. 1-20.
93. Alshehawy, A.M., et al., Photoluminescence spectroscopy measurements for effective condition assessment of transformer insulating oil. *Processes*, 2021. 9(5): p. 732.
94. Lu, Y., et al., Synthesis of a reusable composite of graphene and silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol and performance as anti-colorectal carcinoma. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021. 12: p. 1832-1843.
95. Zahid, S., et al., Preparation of stimuli responsive microgel with silver nanoparticles for biosensing and catalytic reduction of water pollutants. *RSC advances*, 2022. 12(51): p. 33215-33228.
96. Milanović, Ž.B., et al., Synthesis and comprehensive spectroscopic (X-ray, NMR, FTIR, UV-Vis), quantum chemical and molecular docking investigation of 3-acetyl-4-hydroxy-2-oxo-2H-chromen-7-yl acetate. *Journal of Molecular Structure*, 2021. 1225: p. 129256.
97. Bakhsh, E.M., et al., Highly efficient and recoverable Ag-Cu bimetallic catalyst supported on taro-rhizome powder applied for nitroarenes and dyes reduction. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022. 18: p. 769-787.
98. Kist, J.A., et al., Silver-Mediated Squaric Acid Reduction as a Facile, Ambient-temperature and Seedless Route to Tunable Bimetallic Au/Ag Nanostars and Nanosnowflakes. *ChemNanoMat*, 2022. 8(9): p. e202200189.
99. Kist, J.A., Investigation of the Thermostability and Activity of Biomolecules in Bio-Friendly Deep Eutectic Solvents. 2023, University of Missouri-Columbia.

100. Habibi, P., et al., Thermodynamic and Transport Properties of H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/NaB(OH)<sub>4</sub> Mixtures Using the Delft Force Field (DFF/B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023. 62(30): p. 11992-12005.
101. Abdelhamid, H.N., A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021. 46(1): p. 726-765.
102. Wang, X., et al., Fabrication of highly B, N co-doped hierarchical porous carbon through confined etching to boost electrocatalytic oxygen reduction.
103. Serrà, A., et al., Simple environmentally-friendly reduction of 4-nitrophenol. *Catalysts*, 2020. 10(4): p. 458.
104. Patel, K., et al., Green Silver Nanoparticles for Nanoremediation, in *Green Nanoremediation: Sustainable Management of Environmental Pollution*. 2023, Springer. p. 253-274.
105. Sûra, R. and M. Antalík, Determination of proton dissociation constants (pKa) of hydroxyl groups of 2, 5-dihydroxy-1, 4-benzoquinone (DHBQ) by UV–Vis, fluorescence and ATR-FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2022. 271: p. 120863.
106. Sandhya, K., et al., Microwave-assisted green synthesis of Palladium nanoparticles using aqueous decoction of *Psidium guajava* leaf extract and kinetic analysis in the reduction of 4-Nitrophenol. *Materials Today: Proceedings*, 2023.
107. Shaofang, H., L. Jianlin, and Z. Zhaochun, SERS property of Co complex on boron nitride nanosheets/silver nanoparticles aggregates and photophysical characterisation of interactions among Co complex ion-exchanged within zirconium phosphate. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2017. 12(1): p. 208-219.
108. Shah, Z., et al., Synthesis of AgNPs coated with secondary metabolites of *Acacia nilotica*: An efficient antimicrobial and detoxification agent for environmental toxic organic pollutants. *Materials Science and Engineering: C*, 2020. 111: p. 110829.

109. Strachan, J., et al., 4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction. *ACS Catalysis*, 2020. 10(10): p. 5516-5521.
110. Naseem, K., et al., Plant extract induced biogenic preparation of silver nanoparticles and their potential as catalyst for degradation of toxic dyes. *Coatings*, 2020. 10(12): p. 1235.
111. Sravanthi, K., D. Ayodhya, and P.Y. Swamy, Green synthesis, characterization and catalytic activity of 4-nitrophenol reduction and formation of benzimidazoles using bentonite supported zero valent iron nanoparticles. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019. 2(2): p. 298-307.
112. Xiao, G., et al., Facile synthesis of dispersed Ag nanoparticles on chitosan-TiO<sub>2</sub> composites as recyclable nanocatalysts for 4-nitrophenol reduction. *Nanotechnology*, 2018. 29(15): p. 155601.
113. Ayodhya, D. and G. Veerabhadram, Green synthesis, characterization and catalytic activity of palladium nanoparticles by xanthan gum.
114. Özkan, E.H., et al., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle decorated novel magnetic metal oxide microcomposites for the catalytic degradation of 4-nitrophenol for wastewater cleaning applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, 2022. 33: p. 1039-1053.