

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Síntesis de Nanopartículas Metálicas y su
Aplicación en la Reducción de 4-Nitrofenol por un
Consortio Microbiano Anaerobio”**

Tesis que presenta

Mariana Peña Martínez

Para obtener el grado de

Maestra en Nanociencias y Materiales

Codirectores de la Tesis:

Dr. José Luis Rodríguez López

División de Materiales Avanzados

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo

División de Ciencias Ambientales

San Luis Potosí, S.L.P., 16 Diciembre 2014



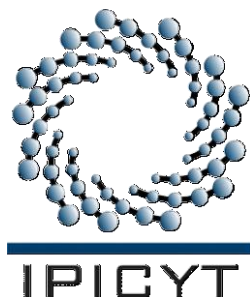
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis de Nanopartículas Metálicas y su Aplicación en la Reducción de 4-Nitrofenol por un Consorcio Microbiano Anaerobio**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Mariana Peña Martínez** y aprobada el **dieciséis de diciembre de dos mil catorce** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Luis Rodríguez López
Codirector de la tesis

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo
Codirector de la tesis

Román López Sandoval
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada los Laboratorios Síntesis y Propiedades de Nanopartículas Metálicas de la División de Materiales Avanzados y de Biotecnología e Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los doctores Dr. José Luis Rodríguez López y Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 279112) y apoyos institucionales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Este trabajo fue financiado por los proyectos SEP-CONACYT 155656, SEP-CONACYT 106437 y SEP-CONACYT 216315.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 008 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 16 días del mes de diciembre del año 2014, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Román López Sandoval	Presidente	IPICYT
Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo	Secretario	IPICYT
Dr. José Luis Rodríguez López	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Mariana Peña Martínez

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de Nanopartículas Metálicas y su Aplicación en la Reducción de 4-Nitrofenol por un Consorcio Microbiano Anaerobio

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo
Dr. José Luis Rodríguez López

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 13:40 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 16 días del mes de diciembre de 2014.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicatoria

A mi madre por haberme apoyado en todo momento y haber confiado en mí, por sus consejos y la motivación constante.

A mi familia que siempre ha estado presente.

Agradecimientos

A mi madre y a mi familia.

Como muestra de mi cariño y agradecimiento por todo el amor y el apoyo brindado y porque hoy veo llegar a su fin una de las metas en mi vida; les agradezco la orientación que siempre me han otorgado.

Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo y comprensión en los momentos difíciles.

Gracias por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida, por compartir mis penas y mis alegrías, mis pequeñas victorias y mis dolorosos fracasos, siempre recibiendo de ustedes la palabra de aliento que medio la fuerza para seguir luchando.

Hoy me dispongo a conquistar nuevas metas y a lograr mi realización profesional.

A mis profesores que me enseñaron más que números y letras.

A mis asesores de tesis, Dr. José Luis Rodríguez López y Dr. Francisco J. Cervantes Carrillo, por haberme brindado la oportunidad de trabajar con ellos, por haber tenido la paciencia necesaria para ayudarme, por transmitirme su conocimiento y por ser accesibles en todo momento.

A CONACYT por la beca que me proporcionaron, porque gracias a ello, fue posible mi estancia en este proyecto de investigación.

Al IPICYT por la oportunidad de seguir adelante en mi formación y por el gran apoyo brindado durante este tiempo, al igual que a la División de Materiales Avanzados y a la División de Ciencias Ambientales dentro de las cuales se realizó este proyecto.

Al LAMBAMA por los análisis realizados dentro de este laboratorio, así como también a los técnicos: Dra. Ma. del Carmen Rocha Medina y Dra. Mireya Edith Martínez Pérez que siempre tuvieron la mejor disposición de ayudar y apoyar con los análisis de ICP-OES y HPLC que se efectuaron.

Al LINAN, y a los técnicos que conforman este laboratorio: Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra, por su apoyo y orientación en las sesiones de microscopía de transmisión; M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, por los análisis de rayos X efectuados; Dra. Gladis Judith Labrada Delgado y M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por su apoyo con los análisis de microscopía.

Al Dr. Juan A. Ascacio Valdes y Dr. Cristobal N. Aguilar de la Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Investigación en Alimentos de la Universidad Autónoma de Coahuila, por los análisis realizados en el GC/MS.

Al departamento de Posgrado, M: E; Ivonne Lizette Cuevas Vélez y Juana Edith Rodríguez Delgadillo, por su valiosa ayuda en todos los trámites y papeleos.

A mis amigos, los que han pasado y los que se han quedado, porque todos ustedes han sido parte de mi vida, han dejado marca.

A Dios y ustedes debo este logro y con ustedes lo comparto.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	Página ii
Créditos institucionales	Página iii
Acta de examen	Página iv
Dedicatorias	Página v
Agradecimientos	Página vi
Lista de tablas	Página viii
Lista de figuras	Página ix
Resumen	Página xi
Abstract	Página xii
Capítulo 1. Introducción	Página 1
Capítulo 2.	Página 20
Capítulo 3. Metodología	Página 21
Capítulo 4. Resultados y Discusión	Página 35
Capítulo 5. Conclusiones	Página 51
Bibliografía	Página 53

Lista de tablas

Tabla 1.1. Usos de nitrofenoles.	Página 12
Tabla 1.2. Efectos tóxicos de los nitrofenoles en el cuerpo humano.	Página 14
Tabla 4.1 Concentración de metano en las diferentes etapas de incubación que se llevaron a cabo.	Página 45
Tabla 4.2 Constantes de velocidad para cada uno de los tratamientos	Página 47
Tabla 4.3. Resultados de la concentración de p-aminofenol determinada por HPLC.	Página 48

Lista de figuras

Figura 1.1. Estructuras químicas de algunos nitrofenoles.	Página 11
Figura 1.2. Diagrama de conformación de aleaciones Pd-Cu según la relación en peso de cobre.	Página 19
Figura 3.1. Sistema de reflujo para la síntesis de nanopartículas metálicas.	Página 22
Figura 3.2. Reactor UASB utilizado para el enriquecimiento de biomasa metanogénica.	Página 24
Figura 3.3. Diagrama de pasos a seguir para llevar a cabo la cinética de degradación de p-nitrofenol.	Página 25
Figura 3.4. Diagrama para la realización de experimentos de degradación.	Página 26
Figura 3.5. Diagrama de metabolismo anaerobio	Página 26
Figura 3.6. Curva de calibración de metano.	Página 28
Figura 3.7. Curva de calibración de DQO.	Página 29
Figura 3.8. Espectro de absorción en UV-Vis del p-nitrofenol	Página 30
Figura 3.9. Curva de calibración para la medición de p-nitrofenol	Página 30
Figura 4.1. Micrografías de TEM de nanopartículas de paladio	Página 35
Figura 4.2. Micrografía de TEM de las nanopartículas de paladio obtenidas con análisis EDS	Página 36
Figura 4.3. Difractograma de nanopartículas de paladio con referencia de carta cristalográfica.	Página 37

Figura 4.4. Distribución de tamaños de nanopartículas de paladio	Página 38
Figura 4.5. Micrografía de TEM de nanopartículas de paladio-cobre (1) con análisis EDS	Página 39
Figura 4.6. Difractograma de nanopartículas de paladio-cobre (1) con referencia de carta cristalográfica	Página 40
Figura 4.7. Análisis SAXS y distribución de tamaño obtenido	Página 40
Figura 4.8. Micrografías TEM nanopartículas de paladio-cobre (2) con análisis EDS.	Página 41
Figura 4.9. Difractograma de nanopartículas de paladio-cobre (2) con referencia de carta cristalográfica.	Página 42
Figura 4.10. Análisis SAXS y distribución de tamaño obtenido.	Página 43
Figura 4.11. Gráfico donde se presenta el porcentaje de DQO removido en el sistema UASB para activar el lodo metanogénico.	Página 44
Figura 4.12. Gráfica de seguimiento de la cinética de degradación de p-nitrofenol en función del tiempo con los datos normalizados.	Página 46
Figura 4.13. Cinética de primer orden.	Página 47
Figura 4.14. Espectro de masas donde se localiza el p-nitrososofenol.	Página 49
Figura 4.15. Espectro de masas donde se localiza el p-hidroxilamino-fenol.	Página 49
Figura 4.16. Mecanismo de degradación del p-Nitrofenol.	Página 50

Resumen

Síntesis de Nanopartículas Metálicas y su Aplicación en la Reducción de 4-Nitrofenol por un Consorcio Microbiano Anaerobio.

Las nanopartículas metálicas de paladio pueden actuar como catalizadores y modificando los catalizadores con la adición de un segundo metal como el cobre aumentan el rendimiento de las reacciones. Para el tratamiento de aguas residuales se utilizan tratamientos biológicos anaerobios con los cuales se pretende remover contaminantes de los efluentes industriales. Este estudio se enfocó en la implementación de una técnica innovadora, dentro de la cual se adicionaron nanopartículas metálicas de paladio y paladio-cobre, sintetizadas químicamente, como catalizadores con la finalidad de acelerar las reacciones de degradación del p-nitrofenol dentro de un sistema biológico. Se evaluó el efecto de diferentes nanopartículas de Pd, y bimetálicas sintetizadas por dos métodos distintos (PdCu (1) y PdCu (2)), todos aplicados a una concentración de 20 ppm en los sistemas biológicos para determinar su actividad catalítica. Los sistemas se inocularon con un lodo granular anaerobio [2 g SSV/L] donde la fuente de carbono empleada fue una mezcla de etanol-lactato [1 g de DQO/L]. Todos los experimentos se realizaron en lote con un volumen de trabajo de 50 mL, temperatura de 30 °C y pH aproximado de 7.5 durante 50 horas. Los resultados obtenidos señalan que las nanopartículas de PdCu (2) presentan una actividad catalítica mayor, dando como resultado un valor de la constante de degradación (k) más alto en comparación con los demás tratamientos ($k=0.1596 \text{ h}^{-1}$). En todos los experimentos se obtuvo una completa reducción del p-nitrofenol, en contraste con lo obtenido para p-aminofenol, el cual fue recuperado en su totalidad únicamente en los sistemas con nanopartículas de PdCu, lo cual demuestra que la adición de cobre en el catalizador aumenta la selectividad hacia el producto deseado. Las nanopartículas obtenidas de Pd presentaron un tamaño promedio de ~10 nm; las de PdCu (1) un tamaño de ~3 nm y las de PdCu (2) tamaños alrededor de 2 - 12 nm, estos tamaños son idóneos para ser utilizados como catalizadores, debido a la gran área superficial por unidad de volumen que presentan, superficie en la cual se lleva a cabo la reacción. El presente trabajo sienta las bases para el desarrollo de un sistema de tratamiento basado en la actividad biológica de un consorcio anaerobio y en la actividad catalítica de nanopartículas metálicas para ser aplicado en la biodegradación de contaminantes presentes en aguas residuales industriales.

PALABRAS CLAVE: Paladio, cobre, degradación de p-nitrofenol.

Abstract

Synthesis of Metallic Nanoparticles and its Application in Reduction of 4-Nitrophenol by Anaerobic Microbial Consortium.

For the treatment of wastewater anaerobic biological systems are used with the purpose to remove pollutants from wastewater. Palladium metal nanoparticles can act as catalysts and modifying catalysts with the addition of a second metal such as copper increase the yield of the reactions. This study focuses on the application of an innovative technique, in which chemically synthesized nanoparticles of palladium and palladium-copper were added into biological systems in order to accelerate the rate of degradation of p-nitrophenol. The effect of different nanoparticles of Pd, PdCu (1) and PdCu (2) [20 ppm] were studied aiming its catalytic activity within biological systems. The systems were inoculated with granular anaerobic sludge [2 g VSS/L] using a mixture of ethanol-lactate [1 g COD/L] as the carbon source. All the experiments were conducted in batch (50 mL), temperature of 30°C, and pH of 7.5 for approximately 50 hours. The results showed that PdCu (2) nanoparticles have a greater catalytic activity, resulting in a value of the degradation constant (k) higher as compared to the other treatments (k = 0.1596 h⁻¹). In all the experiments a complete removal of p-nitrophenol was achieved, in contrast with the results for p-aminophenol (reduction product), which was fully recovered only in systems containing PdCu nanoparticles, demonstrating that the addition of copper in the catalyst increases the selectivity to the desired product. Pd nanoparticles obtained showed an average size of 10 nm; PdCu (1) nanoparticles a size of ~ 3 nm and the PdCu (2) nanoparticles a size between 2 - 12 nm, these sizes are suitable for use of these nanoparticles as catalysts, due to the large surface area per unit volume that exhibit, surface in which the reaction takes place. The proposed technology, based on the biological activity of anaerobic consortia and the catalytic input of metallic nanoparticles, could be a promising strategy to selectively remove pollutants from industrial wastewaters.

KEY WORDS: palladium, copper, degradation of p-nitrophenol.

Capítulo 1

Introducción

La nanotecnología es un área de investigación de las ciencias aplicadas dedicada al control y manipulación de la materia a una escala a nivel de átomos y moléculas, desarrollando nanomateriales. Comprende el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de estos materiales, en dispositivos y sistemas funcionales a través del control de la materia, la explotación de fenómenos y propiedades de la materia. Cuando se manipula la material a escala nanométrica, se presentan fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, los científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas.

Los nanomateriales se definen con dimensiones características en el intervalo de 1 a 100 nm, y son la materia y objeto de estudio de la nanociencia y la nanotecnología. La nanotecnología es una disciplina en la investigación inter- y multidisciplinaria, en donde se conjuntan diferentes ciencias como la física, la química, la biología, la ciencia de materiales, la medicina, entre otras, cuyo objetivo es obtener nuevos materiales o mejorar los ya existentes con propiedades nuevas o mejoradas, con miras en aplicaciones que no se presentan u obtienen mediante los materiales convencionales.

En los últimos años, los nanomateriales (sean cerámicos, metálicos, poliméricos, semiconductores, o bien, una combinación de éstos) han sido objeto de especial interés en varios campos de las ciencias aplicadas que van desde la ciencia de los materiales hasta la biotecnología (Guo, 2005; Daniel, 2004; Huang, 2007). Aunque el interés generalizado en los nanomateriales es reciente, el concepto, la idea de que podemos manipular la materia a escala atómica y molecular, a la manera como lo hace la naturaleza, fue introducido 40 años atrás por el físico norteamericano Richard Feynman (Premio Nobel de Física, 1984) en una plática impartida en la Universidad de California, la cual tituló con el sugestivo

nombre de "*Hay mucho espacio allá abajo*" (There is Plenty of Room in the Bottom).

En nuestros días con el avance de la ciencia y la tecnología en esta área, se entiende en buena medida la morfología de materiales que contienen nanopartículas metálicas. Debido al tamaño extremadamente pequeño y la alta relación de superficie/volumen de las nanopartículas, las propiedades fisicoquímicas de materiales que contienen nanopartículas son bastante diferentes a las de los materiales precursores de mayor tamaño (El-Sayed, 2001). Por lo tanto, los nanomateriales tienen potenciales aplicaciones en la electrónica y la fotónica, la catálisis, el almacenamiento de información, la detección química y de imagen, la remediación ambiental, así como en la administración de fármacos y marcadores biológicos (Guo, 2005; Daniel, 2004; Huang, 2007).

Es bien conocido que las propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas de las nanopartículas metálicas están muy influenciadas por su tamaño, forma y la estructura cristalográfica que tienen. Por ejemplo, los nanocristales de plata (Ag) y de oro (Au) de diferentes formas poseen respuestas únicas de dispersión óptica, tanto por el tamaño como por la forma que llegan a presentar (Daniel, 2004; Rodunder, 2006). Mientras que las partículas esféricas muy simétricas presentan un único modo resonante o máximo en la dispersión, aquellas con formas anisotrópicas tales como varillas, prismas triangulares, cubos y en general de forma anisotrópica (respecto a la esfera), exhiben varios picos de dispersión en las longitudes de onda visibles debido a la polarización de la carga que se llega a localizar en las esquinas, los bordes y los picos (Mie, 1908). Por lo tanto, la síntesis de nanopartículas metálicas con morfología definida ha ganado mucho interés, por lo que se han desarrollado una variedad de estrategias para la síntesis de nanopartículas (NPs) metálicas y otros nano-materiales con este objetivo, el control en la forma y el tamaño.

Las NPs metálicas son particularmente interesantes debido a la facilidad de su síntesis y las modificaciones químicas en la superficie que se pueden lograr. Las sustancias peligrosas tales como boro hidruro de sodio, cloruro de fosfonio de

hidroximetilo (THPC), pirrolidona poli-N-vinilo (PVP), e hidroxilamina se han utilizado para la síntesis de NPs con los métodos húmedos tradicionales. Otros métodos en seco, tales como la irradiación UV, aerosol y la litografía no se consideran amigables con el ambiente. El uso de tales productos tóxicos es todavía objeto de suma importancia porque los productos químicos en la superficie de las NPs y los disolventes no polares limitan sus aplicaciones en campos clínicos.

Por lo tanto, se demandan procesos biotecnológicos alternos para la síntesis de NPs, que sean biocompatibles, no tóxicos y amigables con el medio ambiente (Karazhanov, 2003) (Sharma, 2009) (Narayanan, 2010). A pesar de la inversión privada y pública importante, el progreso en la biosíntesis de nanomateriales desde el laboratorio a la producción industrial ha sido lento y difícil. Dos retos que han frenado el desarrollo, son la falta de comprensión de los nuevos peligros introducidos por la nanotecnología (Senjen, 2007) y la falta de políticas adecuadas para gestionar los nuevos riesgos. Los científicos, ingenieros y empresarios, sin embargo, siguen adelante, luchando con desafíos que van desde lo técnico a lo normativo, entre otros aspectos. Del mismo modo que los conceptos de invención a nanoescala han requerido nuevas ideas de los científicos, también exigen nuevos enfoques para el manejo, producción, financiación y despliegue de nuevas tecnologías en el sector químico más grande.

En este caso, hay una oportunidad inusual de utilizar la ciencia, la ingeniería y la política para diseñar nuevos productos que sean favorables para múltiples aplicaciones industriales, así como para la salud humana y el medio ambiente. El reconocimiento de esta posibilidad ha llevado al desarrollo del concepto de "*nano-ciencia verde*" (McKenzie, 2004) (Dahl, 2007). La nanotecnología verde está fundamentada en el paradigma de la química verde (procesos químicos "limpios" que evitan el desperdicio o uso indiscriminado de materias primas no renovables, para reducir al mínimo o de ser posible eliminar por completo la contaminación), y el marco-esquema de los *Principios de la Química Verde* (Anastas, 1998) influye de manera significativa en el trabajo para

diseñar nuevas nanotecnologías para el beneficio ambiental económico, social y saludable. (Hutchison, 2008).

1.1 Nanopartículas metálicas y métodos de caracterización

Las nanopartículas metálicas en particular, poseen propiedades interesantes con aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. En 1857 Faraday realizó el primer estudio sistemático de nanopartículas, presentando un estudio de la síntesis y propiedades de coloides de oro. Desde esa época hasta la fecha, grandes avances se han logrado en el conocimiento de las nanopartículas metálicas: se han desarrollado diversos métodos de síntesis químicos y físicos, con la finalidad de poder diseñar sus dimensiones, forma, composición, y modificando su superficie, y con esto llegar a controlar su comportamiento frente a diversos estímulos (radiación electromagnética o reactividad química, entre otros).

Así mismo, se ha profundizado en el conocimiento de su estructura electrónica con base en el número de átomos que las conforman, y su efecto en las propiedades del material.

A medida que la dimensión de las partículas se reduce, sobre todo en el intervalo de 1 a 10 nm, los efectos de tamaño y de superficie son cada vez más notables. Entre los efectos de tamaño más importantes, se ha determinado el confinamiento de los electrones, y esto en nanopartículas metálicas y semiconductoras tiene interesantes implicaciones, como es la manifestación de efectos cuánticos en el material, y que pueden percibirse a través de sus propiedades magnéticas y/o de conducción electrónica, por ejemplo, así como de algunas propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica. Es por esto que a este tipo de partículas se les ha conocido también como puntos cuánticos (Guozhong C. 2004).

Por otra parte, también los efectos de superficie son de gran importancia, ya que se tiene en las partículas pequeñas un incremento en áreas superficiales por unidad de volumen y en energías libres superficiales respecto a los sólidos volumétricos. Debido a que los átomos en la superficie de la nanopartícula están

menos "enlazados" que el resto de sus átomos, y su esfera de coordinación está incompleta, se incrementa su energía libre superficial, afectando propiedades como temperatura de fusión y reactividad química. Por otra parte, la absorción óptica en nanopartículas también es un fenómeno de superficie que se modifica, y se puede modular dependiendo de las características de la partícula (composición, tamaño, protectores de superficie, etc.) (Guozhong C. 2004).

Actualmente, sabemos que las NPs de origen metálico presentan propiedades inusuales que normalmente no se muestran en sus precursores de mayor tamaño o volumen (Elechiguerra, 2005) (Blackman, 2009). Debido a su enorme potencial y los potenciales beneficios de la nanotecnología, estos materiales han sido objeto de intenso escrutinio en cuanto a sus aplicaciones a través de diversas disciplinas. En bioquímica, por ejemplo, se considera que son mejores catalizadores (Astruc, 2008) y buenos sensores biológicos y químicos (Nam et al, 2003; Nie et al, 2007); en los sistemas de información, su tamaño y propiedades magnéticas están siendo exploradas en la producción de dispositivos de almacenamiento de datos donde el tema de la miniaturización está presentando un desafío abrumador (Mayes y Mann, 2004); en la medicina, su potencial uso como agentes de liberación controlada de fármacos ha sido reportado (Nie et al, 2007).

La nanotecnología, que es un campo interdisciplinario de la ciencia, tendrá muchas técnicas de caracterización y de análisis disponibles en el esclarecimiento de los nanomateriales (Gabor et al, 2008). La caracterización de materiales se refiere a la identificación de un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc., Existen para ello distintas técnicas de caracterización, de acuerdo al interés que despierte dicho material. Una vez conocidas las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones.

Los métodos de caracterización se basan en procesos físicos tales como: el hacer incidir un haz de electrones, fotones, neutrones o iones en equipos especializados con atmósferas controladas de presión, temperatura, campos

magnético o eléctrico, etc.. Gracias a la incidencia de dicho haz se puede determinar la liberación o absorción de electrones, radiación electromagnética, cambio de volumen o masa, la distorsión mecánica del material, lo cual permite realizar mediciones de determinados parámetros que permiten determinar las características del material.

Síntesis de NPs metálicas por métodos físicos y químicos tradicionales

La síntesis de las NPs metálicas se lleva a cabo por varios métodos físicos y químicos que incluyen entre otros, la ablación con láser (Mafune et al., 2001), la pulverización catódica por iones (Raffi et al., 2007), síntesis solvo-térmica (Rosemary y Pradeep, 2003), por reducción química (Chaki et al., 2002), y por el método de sol-gel (Shukla y Seal, 1999).

Básicamente, hay dos enfoques para la síntesis de NPs, los llamados conceptos de arriba hacia abajo (top-down) y de abajo hacia arriba (bottom-up). Enfoques de arriba hacia abajo tratan de crear objetos a nanoescala utilizando dispositivos microscópicos más grandes, controladas desde el exterior para dirigir su ensamblaje, mientras que los enfoques de abajo hacia arriba adoptan componentes moleculares que se construyen en conjuntos más complejos o jerarquizados. El enfoque de arriba hacia abajo a menudo utiliza técnicas de micro fabricación donde se utilizan herramientas controladas externamente para cortar o moler los materiales en la forma y tamaño deseados. Técnicas de micro modelado, como la fotolitografía y la impresión de inyección de tinta son ejemplos bien conocidos de enfoque descendente. Por otro lado, los planteamientos ascendentes utilizan las propiedades de auto ensamblaje de las moléculas individuales para lograr alguna conformación útil.

La ablación con láser

La ablación con láser (Mafune et al., 2001) permite obtener soluciones coloidales de NPs en una variedad de disolventes. Las NPs se forman durante la condensación de una pluma de plasma producido por la ablación con láser de una

placa de metal a granel humedecido en una solución. Esta técnica se considera como una 'técnica verde' alternativa sobre el método de reducción química para la obtención de las NPs de metales nobles. Sin embargo, los principales inconvenientes de esta metodología son la alta energía requerida por unidad de NPs producidas y el poco control sobre la tasa de crecimiento de las mismas.

Condensación de gas inerte

Condensación de gas inerte (CGI) es un método muy utilizado para la síntesis de NPs metálicas a escala de laboratorio. Gretel (1989) introdujo la técnica de CGI en nanotecnología mediante la síntesis de NPs de hierro. En CGI, los metales se evaporan en la cámara de ultra alto vacío lleno de un gas inerte, como helio o argón a presión de unos pocos cientos de pascales. Los átomos de metal evaporado pierden su energía cinética por colisiones con el gas, y se condensan en partículas pequeñas. Estas partículas luego crecen por coagulación browniana y coalescencia y finalmente forman nano-cristales. La reciente aplicación de esta técnica incluye el tamaño controlado de NPs de oro/paladio Au/Pd (Pérez-Tijerina et al., 2008) y nano clústeres de Au de tamaño nanométrico y de tamaño homogéneo (o una dispersión en el tamaño) para aplicaciones de celdas de memoria no volátil (Kang et al., 2011).

Método sol-gel

El proceso de sol-gel es una técnica química en solución también ampliamente aplicado en la síntesis de nanomateriales. Las nanoestructuras inorgánicas se forman por el proceso sol-gel a través de la formación de la suspensión coloidal (sol) y gelificación del sol a la red integrada en fase líquida continua (gel).

También mediante el método de micelas invertidas, se ha logrado obtener el control en el tamaño y de la estabilidad cuántica del sistema confinado de NPs de semiconductores, de metales, y de óxidos metálicos (Gacoin et al., 1997), mezclas de polímeros (Yuan et al., 1992), co-polímeros de bloque (Sankaran et al., 1993), vasos porosos (Justus et al., 1992), y técnicas *ex-situ* de partículas de

tapado (Olshavsky and Allcock, 1997). Sin embargo, el problema fundamental de la química sol-gel acuosa, es la complejidad del proceso y el hecho de que los precipitados tal como se sintetizan son generalmente de forma amorfa. En la química de sol-gel no acuosa, la transformación del precursor se lleva a cabo en un disolvente orgánico. Los procesos no acuosos (o no hidrolíticos) son capaces de superar algunas de las principales limitaciones de los sistemas acuosos, y por lo tanto representan una alternativa poderosa y versátil.

Como consecuencia en función de los componentes orgánicos en el sistema de reacción (por ejemplo, el disolvente ligando, composición orgánica de la molécula precursora, tensio-activos, o productos orgánicos de condensación formados in-situ) se obtienen ventajas en el área superficial de los materiales, por lo que el área es función del medio de reacción utilizado. Hoy en día, una gran familia de las NPs de óxidos metálicos se sintetiza por procesos no acuosos y rangos de óxidos metálicos binarios simples hacia complejos ternarios, multi-metal y sistemas dopados.

Síntesis hidrotérmica y solvotérmica

La síntesis hidrotérmica y solvotérmica de los materiales inorgánicos es una metodología importante en la síntesis de nanomateriales. En el método hidrotérmico, el proceso de síntesis se produce en solución acuosa por encima del punto de ebullición del agua, mientras que en el método solvotérmico se lleva a cabo la reacción en disolventes orgánicos a temperaturas más altas que sus puntos de ebullición (200-300 °C). Aunque el desarrollo de la síntesis hidrotérmica y solvo térmica tiene una historia de 100 años, recientemente esta técnica se ha aplicado en el proceso de síntesis de nanomateriales. Normalmente, las reacciones hidrotermales y solvotermales se llevan a cabo en un recipiente especial sellado o autoclave de alta presión bajo condiciones de disolvente subcríticas o supercríticas. Bajo tales condiciones, la solubilidad de los reactivos aumenta significativamente, permitiendo que la reacción tenga lugar a temperatura más baja.

Entre los numerosos ejemplos, se sintetizaron fotocatalizadores de TiO_2 a través del proceso hidrotérmico (Ren et al., 2007). Por su bajo costo y bajo consumo de energía, los procesos hidrotérmicos pueden ser escalados hacia la producción industrial. El proceso solvotérmico permite elegir entre numerosos disolventes o mezcla de los mismos, aumentando así la versatilidad de la síntesis. Por ejemplo, se sintetizaron facetas de nanocristales de TiO_2 con alta reactividad en una mezcla de fluoruro de disolventes de hidrógeno (HF) y 2-propanol (Yang et al., 2008).

Métodos coloidales

El control cristalográfico sobre la nucleación y el crecimiento de las NPs de metales nobles ha sido más ampliamente logrado mediante los llamados métodos coloidales (Tao et al., 2008; Turkevitch et al., 1951; Frens, 1972; Brust y Kiely, 2002). En general, las NPs de metales se sintetizan mediante la reducción de la sal metálica con agentes químicos como borohidruro, hidrazina, citrato, entre otros, que al reducirse se modifica la superficie, lo que le confiere propiedades adicionales. El uso ocasional de disolventes orgánicos en este proceso sintético, a menudo plantea cuestiones ambientales. Al mismo tiempo, estos enfoques de producción de NPs requieren la purificación por centrifugación diferencial y, en consecuencia tienen bajo rendimiento. Por lo tanto, el desarrollo de protocolos experimentales fiables para la síntesis de los nanomateriales en una variedad de composiciones químicas, tamaños y alta monodispersidad es uno de los problemas difíciles en la nanotecnología actual. En este contexto, el interés actual se centra en el desarrollo de tecnologías verdes y biosintéticas para la producción de nanocristales con el tamaño y forma deseados.

1.2 Compuestos fenólicos

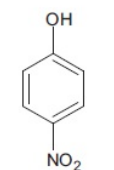
Los compuestos fenólicos son contaminantes que aparecen en los efluentes de numerosas industrias, como la fabricación de antibióticos, plásticos, resinas, industrias papeleras, textiles, del tratamiento de la madera, etc. Su presencia es perjudicial, tanto para el medio ambiente como para el ser humano, por tratarse de

sustancias tóxicas y corrosivas difíciles de degradar y eliminar. Todo esto pone de manifiesto la necesidad de realizar una correcta gestión ambiental, llevando a cabo la eliminación de estos compuestos mediante el tratamiento más adecuado.

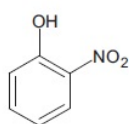
Durante años el fenol ha sido objeto de múltiples investigaciones. Desde que en el año 2003 la Unión Europea lo declara como uno de los tipos de contaminantes más importantes en la gestión de aguas residuales, su estudio ha sido exhaustivo.

Derivados del compuesto anterior podemos encontrar el grupo de los nitrofenoles: 2-nitrofenol, 3-nitrofenol y p-nitrofenol. Los nitrofenoles son estructuras que contienen un anillo aromático nitrado con los grupos hidroxil (-OH) y nitro (-NO₂). Estos compuestos incluyen los mononitrofenoles, halonitrofenoles, polinitrofenoles, metilnitrofenoles y aminonitrofenoles (Fig. 1.1). Estos contaminantes no son tan populares como el anterior pero los podemos encontrar con relativa facilidad en diferentes industrias ya que son ampliamente usados en colorantes, fármacos, pesticidas, herbicidas, fungicidas, pinturas y explosivos. Las aplicaciones de varios nitrofenoles son resumidas en la Tabla 1.1.

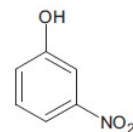
MONONITROFENOLES



4-Nitrofenol

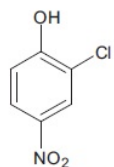


2-Nitrofenol

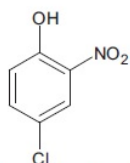


3-Nitrofenol

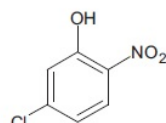
HALONITROFENOLES



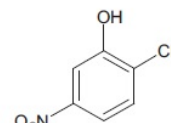
2-Cloro-4-Nitrofenol



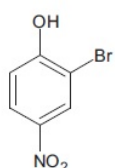
4-Cloro-2-Nitrofenol



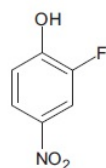
5-Cloro-2-Nitrofenol



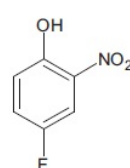
2-Cloro-5-Nitrofenol



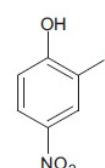
2-Bromo-4-Nitrofenol



2-Fluoro-4-Nitrofenol

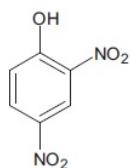


4-Fluoro-2-Nitrofenol

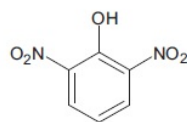


2-Iodo-4-Nitrofenol

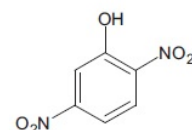
POLINITROFENOLES



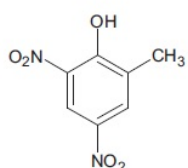
2,4-Dinitrofenol



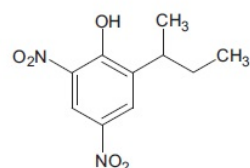
2,6-Dinitrofenol



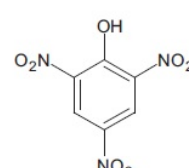
2,5-Dinitrofenol



4,6-Dinitro-2-metilfenol (DNOC)

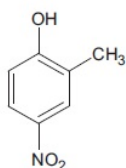


2-sec-butyl-4,6-Dinitrofenol (Dinoseb)

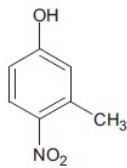


2,4,6-Trinitrofenol (Ácido picrico)

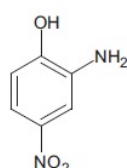
METILNITROFENOLES



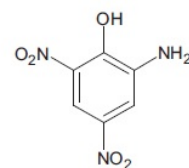
2-Metil-4-Nitrofenol



3-Metil-4-Nitrofenol



2-Amino-4-Nitrofenol



2-Amino-4,6-Dinitrofenol

Figura 1.1. Estructuras químicas de algunos nitrofenoles.

Tabla 1.1. Usos de nitrofenoles (Arora P. K., Srivastava A., Singh V. P., 2014).

Nitrofenol	Abreviación o Nombre Común	Aplicaciones
4-Nitrofenol	4NF, p-nitrofenol, PNF	Se utiliza en la síntesis de plaguicidas, incluyendo paratión y metil-paratión, para la producción de fármacos analgésicos y antipiréticos; para la síntesis de p-nitrofenil fosfato, sal disódica, que es un sustrato útil para detectar la fosfatasa alcalina en la aplicaciones de ELISA.
2-Nitrofenol	2NF, o-nitrofenol, ONF	Se utiliza en la síntesis de colorantes, químicos y fungicidas.
3-Nitrofenol	3NF, m-nitrofenol, MNF	Se utiliza en la síntesis de colorantes, químicos y fungicidas.
2,p-Nitrofenol	2,p-DNF	Se utiliza en la síntesis de colorantes, preservadores de madera, herbicidas y pesticidas.
2,5-Dinitrofenol	2,5-DNF	Se utiliza en la producción de colorantes y compuestos orgánicos. También es usado como indicador de pH.
2,6-Dinitrofenol	2,6-DNF	Se utiliza en la síntesis de varios fungicidas y herbicidas.
2,6-Dinitro-2-metilfenol	DNOC	Se utiliza en la agricultura como insecticida, larvacida, fungicida y herbicida. Es utilizado también en la industria de plásticos como inhibidor de la polimerización de estireno y compuestos aromáticos vinilos.
2-sec-butil,4,6-Dinitrofenol	Dinoseb	Se utiliza como herbicida y fungicida para controlar varias plagas en la agricultura. Tiene naturaleza altamente tóxica.
2,4,6-Trinitrofenol	2,4,6-TNF, ácido pícrico	Se utiliza como nitro colorante para lana, seda y cuero; para la síntesis de ácido picrámico (2-amino-4,6-DNF), el cual es usado como precursor para la síntesis de colorantes azo; y se utiliza para la síntesis de explosivos.
2-Cloro-4-Nitrofenol	2C4NF	Se utiliza para la síntesis del fungicida nitrofungin y el herbicida dicaptón. El 2C4NF conjugado con otros componentes se usa para la detección de enzimas activas. Por ejemplo el 2-cloro-p-nitrofenil-p-O-beta-D-galactopiranosilamitosida es usado para la detección de la amilasa activa.
p-Cloro-2-Nitrofenol	4C2NF	Se utiliza en la síntesis de colorantes, pesticidas, fármacos y químicos.

Continuación de la tabla 1.1

Nitrofenoles	Abreviación o Nombre Común	Aplicaciones
3-Metil-4-Nitrofenol	3Me4NF	Se utiliza en la síntesis del pesticida fenitrotión.
2-Amino-4-Nitrofenol	2A4NF	Se utiliza en la producción de colorantes y ácido para el cuero, nylon, seda, lana y pieles. Se utiliza en tintes para el cabello semipermeantes para producir tonos de oro rubio. También se utiliza como catalizador en la fabricación de hexadieno.
2-Amino-4,6-Dinitrofenol	2ADNF	Es usado como intermediario importante en la fabricación de colorantes. Se utiliza como colorante indicador en las titulaciones (ácido con amarillo, rojo con álcali) y como un reactivo para la determinación de la albúmina.

Los nitrofenoles son productos químicos manufacturados y producidos artificialmente (xenobióticos), por lo que no se encuentran por sí solos en la naturaleza. Son descargados en el medio ambiente en grandes cantidades a través de la eliminación inadecuada de residuos en usos agrícolas, aplicaciones médicas y actividades domésticas. Estos compuestos han sido detectados en suelos agrícolas, agua subterránea, agua superficial, agua de lluvia, fangos activos, aire y efluentes industriales. Las personas pueden estar expuestas a los nitrofenoles presentes en el medio ambiente por 1) respiración de aire contaminado, 2) nitrofenoles presente en agua potable, 3) alimentos contaminados y 4) la piel en contacto con los nitrofenoles. Cuando los nitrofenoles entran en el cuerpo humano, la sangre los puede llevar a diversos órganos y tejidos como el riñón, el hígado, el cerebro y los ojos en los que se pueden transformar. Los efectos tóxicos se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Efectos tóxicos de los nitrofenoles en el cuerpo humano (Arora P. K., Srivastava A., Singh V. P., 2014).

Toxicidad	Comentarios
Metahemoglobinemia	Los nitrofenoles reaccionan con la hemoglobina en sangre y forman metahemoglobina. Esto causa un desorden en la sangre, metahemoglobinemia que reduce la capacidad de los glóbulos rojos para llevar oxígeno a los órganos y tejidos.
Reducción de la producción de ATP	Los nitrofenoles desacoplan la fosforilación oxidativa mitocondrial y reducen la producción de energía ATP.
Reducción de la secreción de endohormonas	3Me4NF actúa en el sistema endócrino reduciendo la secreción de testosterona y otras hormonas.
Irritación de ojos y cataratas	Los nitrofenoles irritan los ojos y causan enturbamiento de las órbitas oculares (cataratas).
Daño al sistema nervioso	Efectos adversos sobre el sistema nervioso puede causar náuseas, vómitos, diarrea, dolor abdominal, dolor de cabeza, ansiedad, debilidad, convulsiones e incluso la muerte.
Inhibidores de la colinesterasa	2C4NF se utiliza para la síntesis de dicaptón que se une a la colinesterasa y es incapaz de descomponer la acetilcolina.
Daño en pulmones	En el caso de exposición repetida, los nitrofenoles pueden causar bronquitis con tos, flema y/o falta de aire.
Insuficiencia renal	En el caso de la exposición severa a los nitrofenoles se puede producir insuficiencia renal. La albuminuria, piuria, hematuria y azotemia son los signos de daño renal.
Mutación	Los nitrofenoles y sus productos de biotransformación pueden dañar el ADN induciendo mutagénesis por la incorporación errónea de nucleótidos durante la síntesis de ADN.

Durante las últimas décadas, se ha comprobado que la mayoría de las personas nos encontramos expuestas a nitrofenoles. Afortunadamente, los niveles de éstos suelen ser muy bajos, con lo que sus efectos son nulos. Sin embargo, el vertido al medio ambiente de este tipo de contaminantes, por parte de la industria ha obligado a profundizar en estudios sobre su degradación.

Lo cierto es que su impacto en el ecosistema es severo y su tratamiento es imprescindible para un equilibrio entre industria y medioambiente. Desafortunadamente su degradabilidad mediante sistemas convencionales es baja, por lo que hace falta utilizar métodos tecnológicamente más avanzados para su eliminación.

El p-nitrofenol es un compuesto fenólico que tiene un grupo nitro en la posición opuesta del grupo hidroxilo en el anillo de benceno. En solución el p-nitrofenol tiene una constante de disociación (K_{pa}) de 7.16 a 22 °C.

El p-nitrofenol es utilizado en la producción de fármacos, plaguicidas y fungicidas, colorantes y como oscurecedor de cuero. Se reduce a p-aminofenol, el cual es un compuesto orgánico por lo general en forma de polvo blanco, y es utilizado en la industria farmacéutica para sintetizar algunos medicamentos como el paracetamol, el cual es un importante analgésico muy utilizado.

Técnicas para la eliminación de p-Nitrofenol

Los nitrofenoles han ganado la atención debido a sus perfiles tóxicos y su presencia generalizada en el entorno. La agencia de protección ambiental de los Estados Unidos ha enumerado varios nitrofenoles como contaminantes prioritarios. Una serie de métodos físico químicos se han utilizado para la eliminación de los nitrofenoles de aguas residuales.

Los efluentes dañinos para el medioambiente deben ser sometidos a tratamientos que garanticen la eliminación o filtración del compuesto orgánico, de manera que se cumpla la legislación vigente. Existen diversas técnicas que persiguen el cumplimiento de la ley y que forman parte de una de estas dos categorías:

-No destructiva: Pertenecen a ella todos aquellos métodos en los que no se elimina el compuesto contaminante, sino que se filtra y se separa del resto del efluente para su almacenamiento y posterior eliminación. Las prácticas más comunes que siguen este concepto son:

- Absorción (carbón activo y otros absorbentes)
- Desorción (arrastre con aire)
- Extracción en fase líquida con disolventes
- Tecnología de membranas (ultrafiltración, nanofiltración)
-

-Destructiva: Pertenecen a ella todos aquellos métodos que eliminan directamente el contaminante tales como:

- Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
- Oxidación química
- Incineración
- Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
- Oxidación húmeda supercrítica
- Procesos avanzados de oxidación

La aplicación de una técnica no destructiva se entiende como una etapa previa a la aplicación de un proceso destructivo. En muchos casos, el objetivo de los procesos de oxidación no es la conversión del carbono orgánico a dióxido de carbono, sino la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables, que no originen problemas de inhibición en la descomposición de materia orgánica en tratamientos biológicos convencionales, o que permitan la descarga al medio ambiente sin originar problemas de toxicidad.

La utilización de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de efluente. Determinados métodos como la incineración y algunos tratamientos de oxidación son utilizados cuando la concentración de contaminantes es elevada; mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles para bajas concentraciones.

Aparte de la división entre métodos destructivos y no destructivos, existe otro tipo de clasificación comúnmente utilizada según las características y, como consecuencia, según la etapa del proceso de depuración en que se encuentre el tratamiento:

-Tratamientos primarios: Pertenecen a esta categoría todos aquellos procesos que utilicen la separación por medios físicos de partículas en suspensión que existan en el agua, como por ejemplo la decantación, la homogeneización, el cribado, el filtrado, la coagulación-floculación, la precipitación o la neutralización.

-Tratamientos secundarios: Tratamiento que hacen uso de procesos biológicos para degradar los contaminantes. Pueden agruparse en dos categorías: Aerobios y Anaerobios.

-Tratamientos terciarios: Conjuntos de tratamientos destinados a eliminar aquellos compuestos que no hayan desaparecido en etapas anteriores. El objetivo de estos tratamientos es eliminar contaminantes específicos. Se suelen incluir procesos como absorción, intercambio iónico, ultrafiltración, procesos con membranas, electrodiálisis, arrastre por aire, desinfección, procesos convencionales de oxidación y procesos de oxidación avanzada.

Adicionalmente se pueden incluir los tratamientos naturales de bajo costo y ecológicamente afines como el Filtro Verde y los sistemas lagunares (Fieser L. F. y Fieser M., 1962)

1.3 Paladio como catalizador

El elemento químico paladio (Pd) fue descubierto en 1803 por el físico-químico inglés William Hyde Wollaston. Es un elemento de transición con número atómico 46 y su peso molecular es de 106.42 g/mol. El paladio presenta aplicaciones en:

- Electrónica: Electrodo de Pd y Pd-Ag usados en capacitores cerámicos multicapa.
- Joyería: Pd es usado para hacer aleaciones de oro blanco.
- Odontología: Coronas dentales están hechas con aleaciones que contienen paladio.
- Catálisis: la aplicación más importante.

El uso extendido de metales del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir y Os) en aplicaciones recientes, tales como convertidores catalíticos en escapes de automotores y en fármacos inhibidores de cáncer ha aumentado, pero al mismo tiempo aumenta, la preocupación por la contaminación ambiental provocada por estas especies metálicas. En su estado de oxidación cero, la toxicidad de estos

elementos es baja, pero las formas solubles (como los cloruros) son extremadamente tóxicas a niveles tan bajos como 1 ppb.

Sistemas de aleaciones bimetálicas se han conocido y estudiado por muchos años en diversas reacciones catalíticas tales como catalizadores anódicos prometedores para las pilas de combustible de ácido fórmico directos (Sinfel J.H., 1983). La adición de un segundo metal en las partículas proporciona una manera de controlar la actividad y selectividad de los catalizadores resultantes para una variedad de reacciones.

El paladio es un metal con alta reactividad como catalizador en fase acuosa. La modificación de los catalizadores con la adición de un segundo metal por ejemplo el cobre, modifica el rendimiento de las reacciones. El cobre es un metal que es buen catalizador debido a que presenta una alta selectividad y reactividad en las reacciones, por lo que aunado al paladio que es muy reactivo promete grandes rendimientos como catalizador (Beteley T. Meshesha, 2013).

Cuando se forma una aleación, los elementos se pueden distribuir a través de los sitios de la red cristalina dando un sólido que puede presentar distintas fases que se muestran en la matriz. Se pueden clasificar en aleaciones ordenadas y desordenadas; las aleaciones desordenadas presentan átomos distribuidos al azar al contrario de las aleaciones ordenadas que presentan átomos con arreglos específicos dentro de la red cristalina. Para las aleaciones de paladio-cobre se pueden presentar diferentes tipos de estructura según la composición en peso de los metales involucrados (véase Fig. 1.2).

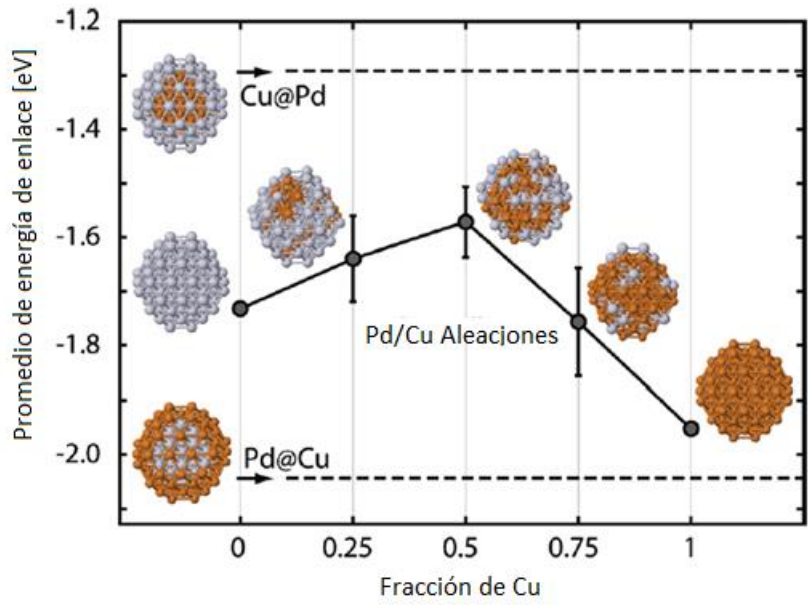


Figura 1.2. Diagrama de conformación de aleaciones de Pd-Cu según la relación en peso de cobre. (Tang, Zhang y Henkelman, 2011).

Capítulo 2

La creciente necesidad por eliminar contaminantes en efluentes industriales y domésticos ha llevado a la creación de métodos con lo cual se puedan remover estos contaminantes, para ello se ha originado una creciente demanda por crear nuevos materiales que funjan como catalizadores en los procesos de transformación y degradación de contaminantes. Las nanopartículas de paladio son buenos catalizadores, lo que lleva a pensar que adicionándolas en un sistema convencional de tratamiento biológico de efluentes pueden acelerar el proceso de degradación de los contaminantes.

2.1 Hipótesis de trabajo

Catalizadores sintetizados por vía química (NPs de Pd y de PdCu) presentarán actividad catalítica para aumentar la velocidad de degradación de p-nitrofenol por un lodo anaerobio metanogénico.

2.2 Objetivo General

Evaluar la actividad catalítica de nanopartículas metálicas, sintetizadas químicamente, en un sistema biológico durante la degradación de p-nitrofenol.

2.2.1 Objetivos Particulares

Realizar la síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas de paladio y paladio-cobre, para obtener catalizadores que se podrán utilizar en la bio-transformación de contaminantes orgánicos.

Evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados durante la bio-transformación de p-nitrofenol, para observar si las nanopartículas obtenidas tienen capacidad como catalizadores dentro de un sistema biológico.

Capítulo 3

Metodología

Síntesis química de nanopartículas metálicas

Se prepararon soluciones ácidas de paladio y cobre a partir de sales con ácido clorhídrico, dichas soluciones son las precursoras para la síntesis de las nanopartículas.

Para la preparación de soluciones de paladio y cobre se utilizaron sales de cloruro de paladio y cloruro de cobre (PdCl_2 , CuCl_2) las cuales se adicionaron a una solución de ácido clorhídrico (20 mM, 20 mL).

Para la solución de ácido clorhídrico:

$$n = 0.020 \frac{\text{mol}}{\text{L}} (0.02\text{L}) = 0.004 \text{ moles HCl}$$

$$m = 0.004 \text{ moles HCl} \left(36.46 \frac{\text{g HCl}}{\text{mol HCl}} \right) = 0.14584 \text{ g HCl}$$

$$\rho_{\text{HCl}} = 1.19 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\rho = \frac{m}{V}; V = \frac{m}{\rho}$$

$$V = \frac{0.14584 \text{ g HCl}}{1.19 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 0.12255 \text{ cm}^3 [\text{mL}] = 12.255 \mu\text{L}$$

La solución de ácido clorhídrico se encuentra al 37%; por lo tanto el volumen de ácido que se requiere será:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{12.255 \mu\text{L} (100\%)}{37\%} = 33.123 \mu\text{L HCl}$$

Cálculos para la masa de sal de paladio que se requiere para 20 mL de solución obteniendo una concentración 10mM:

$$PM_{PdCl_2} = 177.326 \text{ g/mol}$$

$$n = 10 \frac{\text{mmol}}{L} (0.02L) = 0.2 \text{ mmoles PdCl}_2$$

$$m = 0.2 \text{ mmoles PdCl}_2 \left(177.326 \frac{\text{mg PdCl}_2}{\text{mmol PdCl}_2} \right) = 35.465 \text{ mg PdCl}_2$$

Cálculos para la masa necesaria de sal de cobre:

$$PM_{CuCl_2} = 134.442 \text{ g/mol}$$

$$n = 10 \frac{\text{mmol}}{L} (0.02L) = 0.2 \text{ mmoles CuCl}_2$$

$$m = 0.2 \text{ mmoles CuCl}_2 \left(134.442 \frac{\text{mg CuCl}_2}{\text{mmol CuCl}_2} \right) = 26.888 \text{ mg CuCl}_2$$

La síntesis se llevó a cabo en un sistema de reflujo (Fig. 3.1) a partir de una solución precursora que contiene: PVP55 (polivinilpirrolidona, $PM=55000 \text{ g/mol}$) [9.3 mM] que actúa como agente estabilizante, ácido ascórbico (AA) y ácido cítrico (AC), los cuales fungen el papel de agentes reductores dentro de la reacción; esta solución se preparó en un sistema con reflujo con agitación magnética a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos, después se agregó la solución de paladio, y en su caso la solución de cobre; y se agitó durante 15 minutos, para la obtención de las NPs deseadas.



Figura 3.1. Sistema de reflujo para síntesis de nanopartículas metálicas. En la figura se puede observar el arreglo del sistema de reflujo donde se tiene una temperatura controlada.

Lavado de nanopartículas obtenidas

Las nanopartículas obtenidas a partir de la síntesis fueron sometidas a una serie de lavados para retirar los componentes orgánicos presentes en el medio de reacción para posteriormente analizarlas por las diferentes técnicas de microscopía de barrido y de transmisión al igual que también para la utilización de las nanopartículas en los sistemas biológicos en donde se llevará a cabo la biotransformación del contaminante orgánico (p-nitrofenol).

La serie de lavados consistió en suspender en alcohol etílico la solución que contenía las nanopartículas, se sonicó la solución y centrifugó, posterior a esto se quitó el sobrenadante y se re-suspendió en acetona continuando repetidamente con el mismo procedimiento para eliminar los residuos originados en la reacción provenientes del PVP, ácido cítrico y ácido ascórbico, hasta obtener las nanopartículas aisladas para poder llevar a cabo los análisis en TEM, SEM al igual que para poder añadirlas a los experimentos biológicos a un consorcio metanogénico.

Enriquecimiento de biomasa

La biomasa que se utilizó como inóculo es un lodo granular anaerobio proveniente de un reactor de lecho de lodo anaerobio de flujo ascendente (tipo UASB) que trata las aguas residuales de una industria cervecera en Ciudad Obregón, Sonora. El lodo se colocó en un reactor tipo UASB de 1 L de volumen (Fig. 3.2) y se alimentó en flujo continuo con un medio nutricional. La composición del medio de alimentación fue la siguiente: NaHCO_3 (5 g/L), NH_4Cl (0.3g/L), K_2HPO_4 (0.1 g/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.005 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.05 g/L), solución de elementos traza (1mL/L), al igual que se adicionó una mezcla de etanol-lactato como fuente de carbono para obtener 1 g de DQO por litro. El tiempo de residencia hidráulico, con el cual se operó la columna, fue de 9 h.



Figura 3.2. Reactor UASB utilizado para el enriquecimiento de biomasa metanogénica. Este es el reactor donde se estabilizó la biomasa y se alimentó con un medio enriquecido en nutrientes. El influente entra por la parte inferior del reactor y la salida se localiza en la parte superior.

Experimentos en lote de biodegradación de p-nitrofenol

Se realizaron experimentos por triplicado en botellas serológicas que contenían medio basal mínimo, las cuales fueron inoculadas con 2 g de sólidos suspendidos volátiles (SSV) por litro lo cual se logró con el lodo granular anaerobio previamente enriquecido en el reactor de flujo continuo y se agregó una mezcla de etanol-lactato (0.5:0.5) para obtener 1 gramo de DQO por litro, como sustrato en cada botella. A las botellas se le agregaron las nanopartículas de Pd y PdCu [20 ppm]. La composición del medio basal mínimo fue la siguiente: NaHCO_3 (2.5 g/L), KCl (0.1 g/L), NH_4Cl (0.25 g/L), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.006 g/L). Posterior a tener las botellas inoculadas con el lodo, y adicionadas con una fuente de carbono y el catalizador; se procedió a agregar el contaminante de interés (p-nitrofenol) [50 μM] para realizar cinéticas que determinen la reducción del p-nitrofenol (Fig. 3.3 y Fig. 3.4).

Durante las cinéticas de degradación se realizó un muestreo en diferentes intervalos de tiempo y se determinó la concentración de p-nitrofenol y su subproducto de reducción (p-aminofenol) para determinar el porcentaje que se estaba reduciendo en función del tiempo.

En paralelo a estos experimentos se tuvieron controles bióticos y abióticos. En el control biótico se tuvo el lodo granular anaerobio pero sin la presencia de nanopartículas; en el caso del control abiótico son botellas con el lodo granular previamente esterilizado en el que se agregaron las nanopartículas de Pd y PdCu; también, se contó con controles abióticos en los cuales sólo se tenía la presencia de las nanopartículas de interés sin la presencia del lodo granular anaerobio. Lo cual nos ayudó para determinar la actividad catalítica de las nanopartículas en los sistemas biológicos que se tratan.

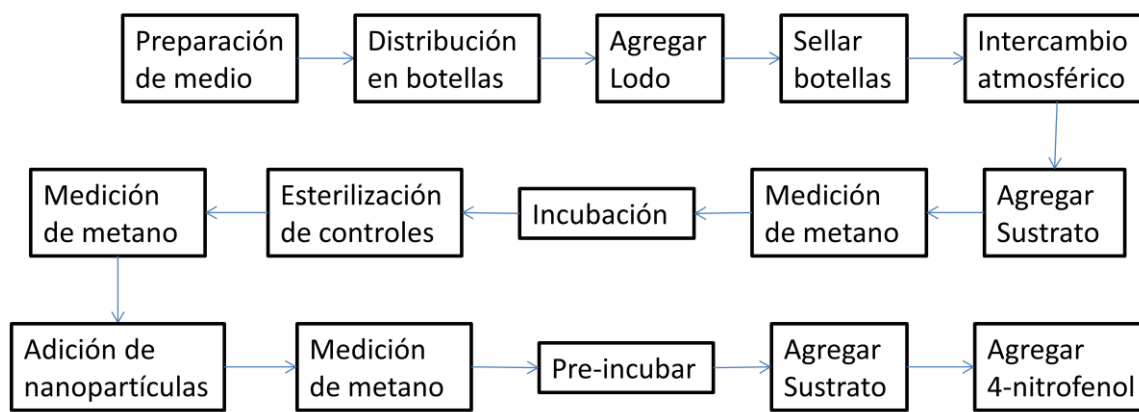


Figura 3.3. Diagrama de pasos a seguir para llevar a cabo la cinética de degradación de p-nitrofenol.

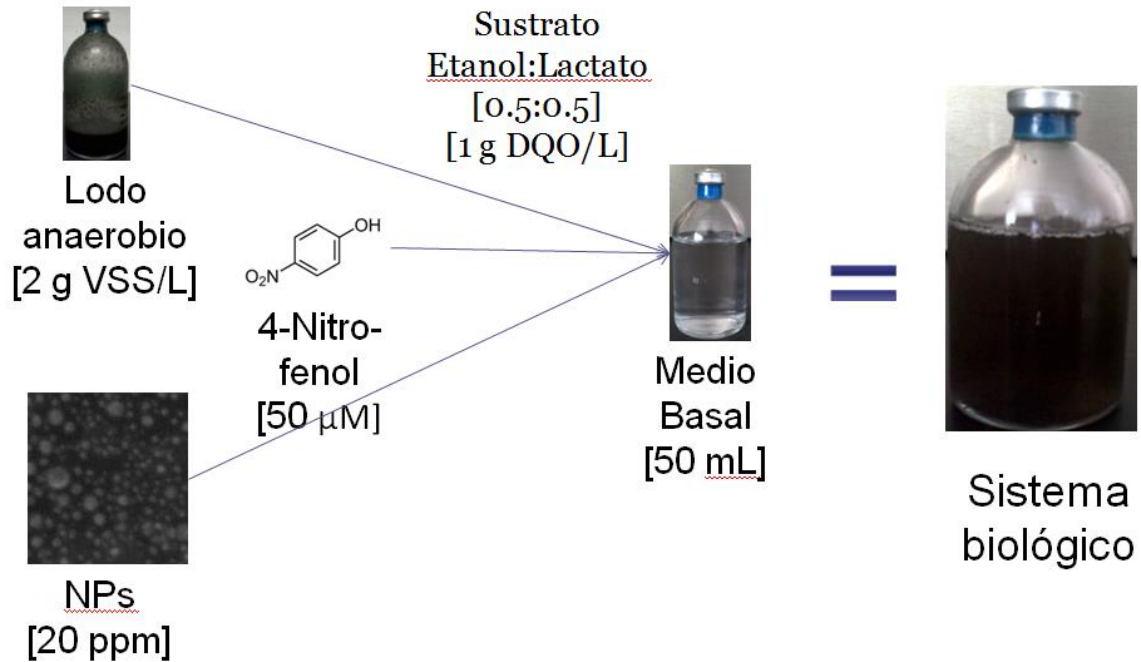


Figura 3.4. Diagrama para la realización de experimentos de degradación. En este diagrama se presenta a groso modo la metodología que se llevó a cabo para la realización de los experimentos biológicos.

El consorcio anaerobio es capaz de fermentar el sustrato que en este estudio fue una mezcla de etanol-lactato produciendo electrones los cuales atacan el grupo nitro del p-nitrofenol reduciéndolo a p-aminofenol (Fig. 3.5). En presencia de catalizadores se acelera la transferencia de electrones, debido a esto la reducción del contaminante se da con mayor velocidad.

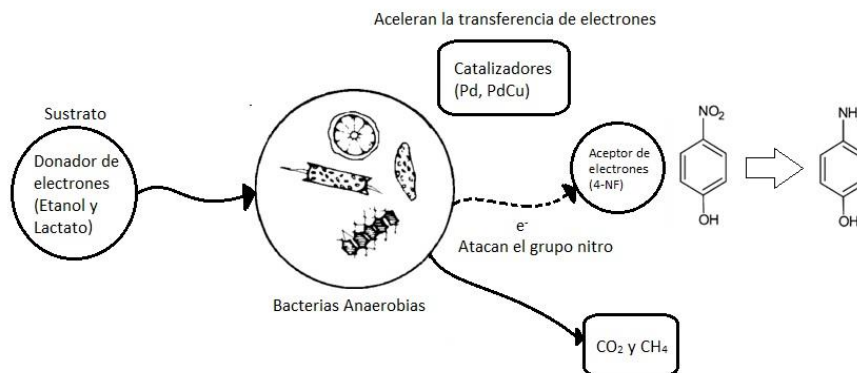


Figura 3.5. Diagrama de metabolismo anaerobio. En el diagrama se presenta de forma general la reducción del contaminante a partir de electrones liberados al ser consumido el sustrato.

Métodos analíticos

Medición de la concentración de las nanopartículas metálicas en solución.

El plasma por acoplamiento inductivo es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico constituyen el equipo (ICP-OES). Con esta técnica se obtiene un análisis elemental cuantitativo a partir de una curva de calibración previa para la determinación de la concentración de paladio y de cobre presente en las soluciones de nanopartículas. Se realizó un lavado de las nanopartículas con etanol y acetona. Posterior a la re-suspensión se centrifugó las muestras y se diluyeron en agua regia (3HCL:HNO₃) para tener una solución donde se pueda medir la concentración de paladio y cobre que se tiene en solución, considerando que la concentración obtenida se relacionó directamente con la concentración de metal cero-valente.

Determinación de metano.

La cromatografía de gases es una técnica muy utilizada para separar los diferentes compuestos volátiles de una muestra. El detector FID (ionización de flama) tiene una alta versatilidad lo que hace posible la detección de un elevado tipo de compuestos. Con esta técnica se determinó la cantidad de metano presente en las botellas inoculadas con el lodo granular anaerobio previo y posterior a los experimentos de degradación para ver la actividad metanogénica en las mismas, así el cómo se ve afectada en los diferentes experimentos que se llevarán a cabo.

Para determinar la cantidad de metano se realizó una curva de calibración (Fig. 3.6) a partir de la cual se determina la concentración de metano en cada uno de los sistemas biológicos que se tienen. La curva se obtuvo poniendo diferentes cantidades de metano en botellas selladas y se relacionó cada volumen con el área bajo la curva obtenida en el cromatógrafo de gases. Al tener una relación directa del área bajo la curva con el volumen presente de metano se puede determinar la cantidad de metano presente en los sistemas.

A partir de dicha curva se obtuvo una medida de volumen del metano que se encuentra presente en las botellas comprobando así la actividad metanogénica del consorcio anaerobio. Con el volumen obtenido se determinó la concentración molar de metano presente por medio de la fórmula de los gases ideales ($PV=nRT$).

Las incubaciones se realizaron en botellas serológicas agregando el lodo granular anaerobio en una cantidad de 2 g VSS/L en cada botella. Al realizar las incubaciones se midió metano para comprobar la actividad metanogénica consorcio anaerobio, en diferentes etapas de los experimentos.

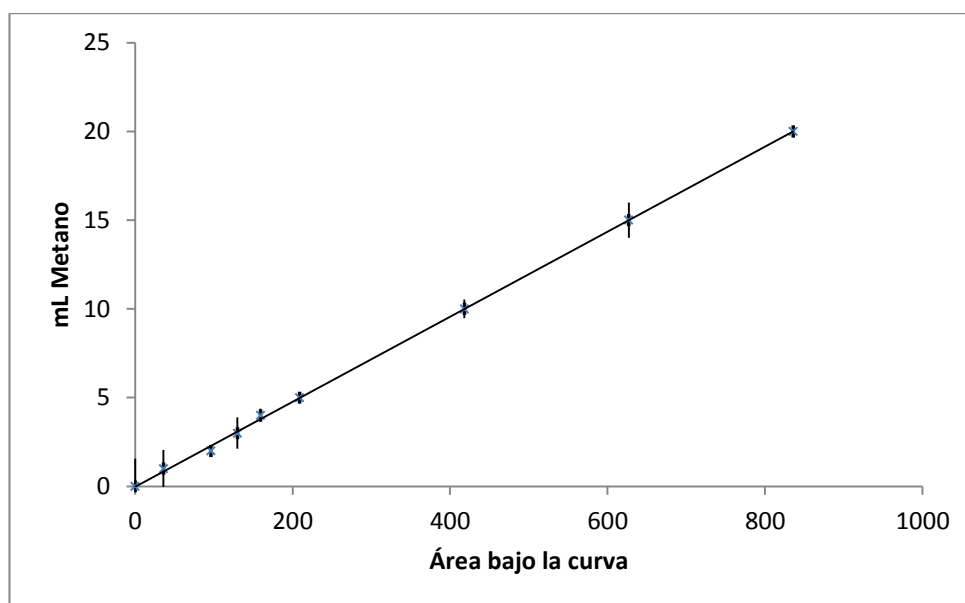


Figura 3.6. Curva de calibración de metano. A partir de la curva se determinó la concentración de metano.

Medición de DQO y p-nitrofenol

La espectroscopia ultravioleta-visible es una espectroscopia de emisión de fotones, utiliza la radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercana e infrarroja cercana del espectro electromagnético, una longitud de onda entre 200 y 800 nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

En el reactor anaerobio para activar la biomasa, se determinó la actividad de la biomasa a partir de mediciones de DQO (Demanda química de oxígeno) que

nos permite, de una manera indirecta, determinar el consumo de materia orgánica presente en el sistema, por lo que es un parámetro importante que se debe de estar monitoreando. La DQO se midió a través de espectroscopia UV-Vis realizando primero una curva de calibración (Fig. 3.7) con concentraciones conocidas de DQO y obteniendo el valor que arrojó el espectrofotómetro de UV-Vis, teniendo la curva de calibración se determinó la DQO presente en el influente y efluente del reactor donde se activó la biomasa.

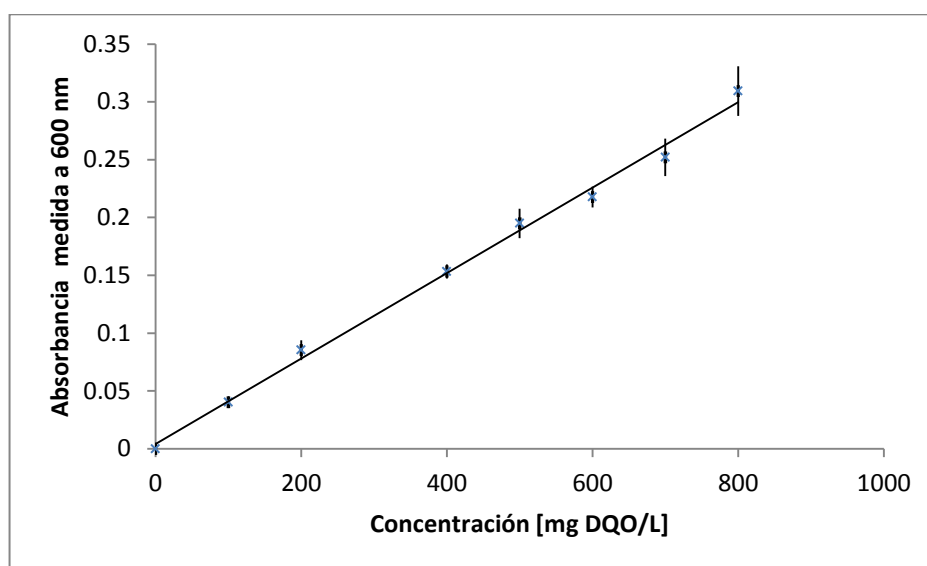


Figura 3.7. Curva de calibración de DQO. A partir de esta curva se determinaron los valores de DQO medidos a través de UV-Vis con una $R^2=0.9952$.

Se realizaron determinaciones por espectroscopia UV-Vis para identificar el compuesto de interés (p-nitrofenol). El p-nitrofenol es un compuesto inestable a variaciones de pH por lo que las mediciones se realizarán obteniendo la muestra y diluyendo en un buffer de fosfatos, para mantener un pH estable alrededor de 7 durante la medición.

Se realizó una curva de calibración para medir la concentración de p-nitrofenol. Primero se realizó un barrido dentro del espectro UV-Vis para la determinación del pico máximo de absorbancia del p-nitrofenol. El espectro obtenido se muestra en la Figura 3.8, el cual nos indica que el máximo de

absorbancia es en 400 nm por lo que es la longitud de onda utilizada para las siguientes determinaciones de p-nitrofenol.

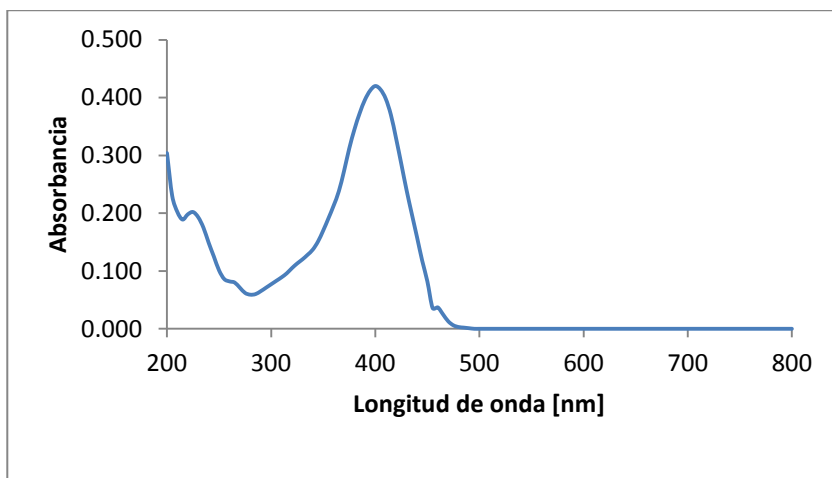


Figura 3.8. Espectro de absorción en UV-Vis del p-Nitrofenol.

Para la determinación de las concentraciones se realizó una curva de calibración con concentraciones conocidas y obteniendo el valor de absorbancia medida en el espectrofotómetro (Fig. 3.9), la cual se trabaja a concentraciones de 2.5 μM hacia abajo debido a la dilución que se hace con el buffer de fosfatos la cual es 1:20 para mantener estable el contaminante.

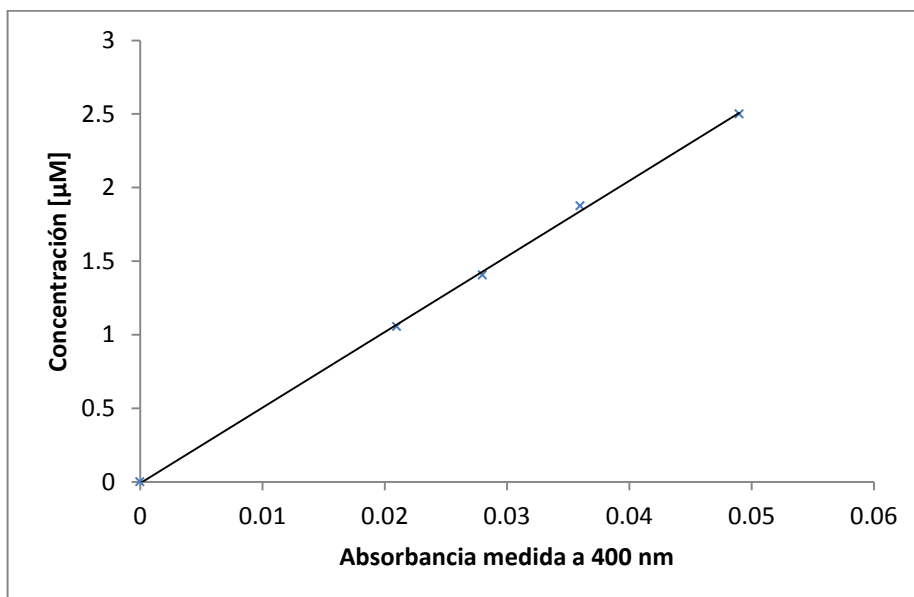


Figura 3.9. Curva de calibración para la medición de p-nitrofenol.

Medición de p-aminofenol

La cromatografía líquida de alta eficacia o High performance liquid chromatography (HPLC) es un tipo de cromatografía en columna. Es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre sustancias analizadas y la columna cromatográfica. A partir de esta técnica se determinan los compuestos presentes en una solución. Tanto el p-nitrofenol como su subproducto de degradación son inestables por lo que para realizar las mediciones adecuadamente se tuvo un buffer de fosfatos que permitió la estabilización del p-nitrofenol, también se añadió ácido ascórbico en una concentración de 200 ppm, el cual es un compuesto que permitirá que el p-aminofenol no se oxide durante el proceso analítico, debido a que este compuesto es muy sensible al oxígeno.

El análisis se realizó en un equipo HPLC, con detector con arreglo de diodos. Las muestras fueron centrifugadas con una velocidad de 8000 rpm durante 5 minutos. La longitud de onda utilizada fue de 191 nm con un ancho de 2 y llegó hasta 400 nm con un ancho de 80. La separación de los compuestos se llevó a cabo en una columna Synergy 4 hidro C-18 (5µm, 250 x 4.6 mm) a 25 °C (se empleó la condición isocrática, la cual fue 40% de acetonitrilo con 60% de agua; en el minuto 15 cambia a 95% de acetonitrilo y 5% de agua). La velocidad de flujo fue de 0.8 mL/min, el volumen de inyección de la muestra fue de 20 µL.

Identificación de intermediarios durante la reducción del p-nitrofenol a p-aminofenol.

La espectroscopia de masas es una técnica de análisis que permite la medición de moléculas. El espectrómetro de masas es un artefacto que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos en función de su relación carga-masa (z/m). A partir de esta técnica se confirmó la formación del p-aminofenol, como producto final de la reducción del p-nitrofenol, así como la presencia de otros intermediarios.

El análisis se realizó en un equipo HPLC Varian Prostar, con detector con arreglo de diodos (PDA). Las muestras fueron filtradas a través de membranas de nylon de 0.45 μm . La separación de los compuestos se llevó a cabo en una columna Grace Denali C-18 (5 μm , 250 x 4.6 mm) a 25 °C (se empleó la condición isocrática, la cual fue 40% de acetonitrilo con 60% de agua; en el minuto 15 cambia a 95% de acetonitrilo y 5% de agua). La velocidad de flujo fue de 0.8 mL/min, el volumen de inyección de la muestra fue de 20 μL . El análisis de masas se llevó a cabo en un equipo Varian 500-MS equipado con trampa de iones, el tipo de ionización fue por electrospray (ESI) en modo negativo, con un voltaje de capilar de 90 V. El rango de determinación de masas fue de 100 a 2000 m/z.

Caracterización de nanopartículas de Pd y PdCu.

Difracción de Rayos X (DRX)

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales basada en el fenómeno de difracción de rayos X por sólidos en estado cristalino. A partir de esta técnica se obtiene el difractograma que permite caracterizar el material obtenido, comparando los resultados con la base de cartas cristalográficas. El análisis se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X, marca Bruker y modelo DX8 Advance. Las nanopartículas sintetizadas fueron lavadas y posteriormente secadas, con lo cual se obtuvo un polvo el cual fue propio para realizar el análisis de rayos X. Las condiciones en las que se corrieron las muestras fueron: en un intervalo de 20 a 90° con un tiempo de paso de 2 segundos y un tamaño de paso de 0.02.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se empleó para realizar un análisis cualitativo de las muestras obtenidas al igual que para la obtención de análisis elemental (EDS) de las mismas. Los equipos utilizados fueron: un microscopio electrónico de barrido (ESEM), marca FEI y modelo QUANTA 200 y un FIB DUAL BEAM FEI, modelo HELIOS 600 NANOLAB. Previamente se lavaron las nanopartículas y centrifugaron, se quitó el sobrenadante de la solución de lavado (etanol, acetona) y se montaron en rejillas de microscopías de transmisión, haciendo gotear la solución con las nanopartículas y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 hrs.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se empleó para observar la morfología de las nanopartículas obtenidas al igual que análisis elemental (EDS). Equipos utilizados: Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 200 CX y microscopio de alta resolución HRTEM FEI Tecnai F30 Stwin G2. Previamente se lavaron las nanopartículas y centrifugaron, se quitó el sobrenadante de la solución de lavado (etanol, acetona) y se montaron en rejillas de microscopías de transmisión, haciendo gotear la solución con las

nanopartículas y se dejaron secar a alta temperatura. Las muestras preparadas se analizaron en campo oscuro.

Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajos ángulos, o SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) es una técnica basada en analizar la dispersión de rayos X producida por un material al paso del haz, a ángulos muy próximos a cero.

Cualquier evento de dispersión está caracterizado por una ley recíproca entre tamaño de partícula y ángulo de dispersión. La radiación electromagnética incidente interactúa con los electrones en una muestra, una parte de ellos emitirá radiación coherente. Donde las ondas interfieren constructivamente tendremos un máximo, que es lo que detectamos. El máximo de la intensidad estará en la dirección de 2θ (siendo θ el ángulo de incidencia). Los objetos que tengan dimensiones características del orden de los nanómetros mostrarán ángulos máximos muy pequeños. Los datos obtenidos se analizan con el software SAXSFIT versión 0.93.4 en donde se obtuvo la distribución de tamaños de las partículas de PdCu.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

Síntesis de Nanopartículas de Paladio

Se sintetizaron nanopartículas de paladio las cuales se obtuvieron a través de la reacción de reducción de una solución ácida de sal de paladio en ácido clorhídrico con ácido cítrico y ácido ascórbico como agentes reductores y polivinil pirrolidona (PVP) que es un agente polimerizante que actúa como estabilizante. A partir de este proceso de reducción se obtuvieron nanopartículas esféricas, con un tamaño promedio de 10 nm que fueron observadas por microscopía electrónica de transmisión (Fig. 4.1 y 4.2). En la Figura 4.2 b) se puede observar como complemento un análisis EDS que determina la presencia del elemento de interés que es el paladio, con base en este análisis, se puede concluir que las nanopartículas obtenidas son de paladio.

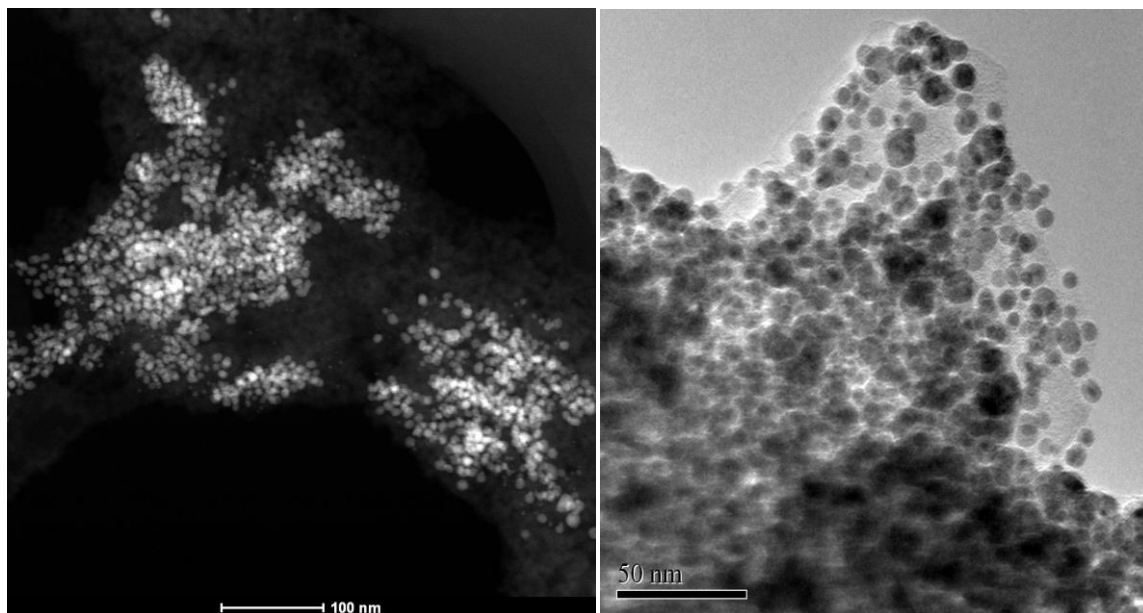


Figura 4.1 Micrografías TEM de nanopartículas de paladio sintetizadas químicamente.

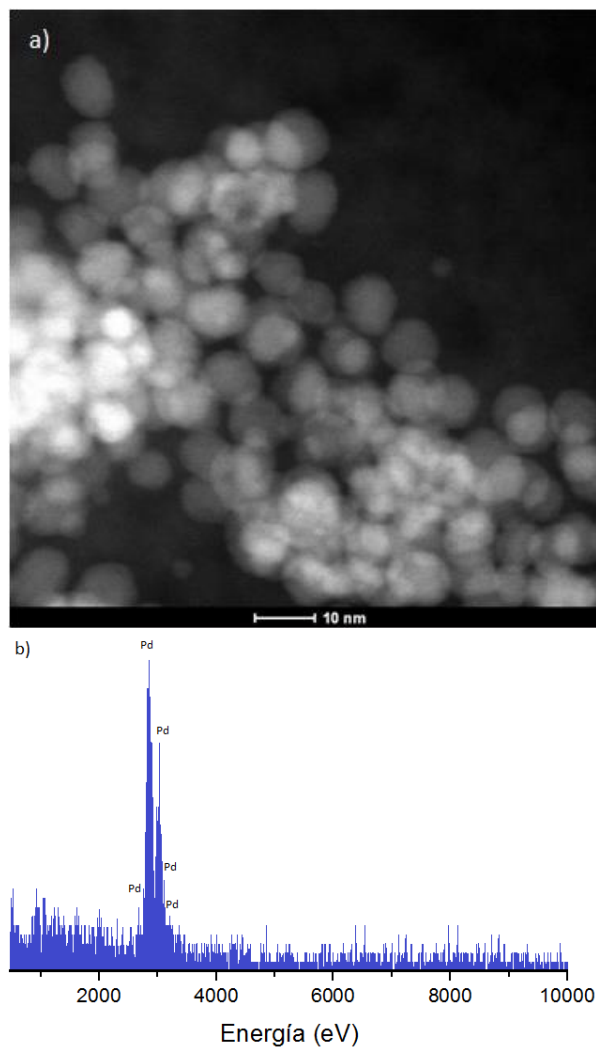


Figura 4.2. a) Micrografía de TEM de las nanopartículas de paladio obtenidas con b) análisis EDS.

Por ICP se determinó la concentración de las nanopartículas de paladio, el análisis demostró que la concentración del material obtenido fue de 194.5 ± 2.4 ppm. Con este dato se conoció el volumen necesario para obtener la concentración deseada en las botellas que fueron sometidas a la cinética.

Adicionalmente, se realizaron análisis de las nanopartículas sintetizadas por difracción de rayos X, para confirmar la naturaleza de las partículas obtenidas. El difractograma obtenido (Fig. 4.3) coincide con la Carta Cristalográfica: 00-005-0681 que corresponde a paladio cero-valente, lo cual confirma que se han obtenido las nanopartículas deseadas. La carta cristalográfica del paladio muestra picos en el eje x en los valores correspondientes alrededor de: 40, 46, 68 y 82 con

intensidades decrecientes, siendo la mayor la que encontramos en 2θ igual a 40 representados en la parte inferior de la Figura 4.3.

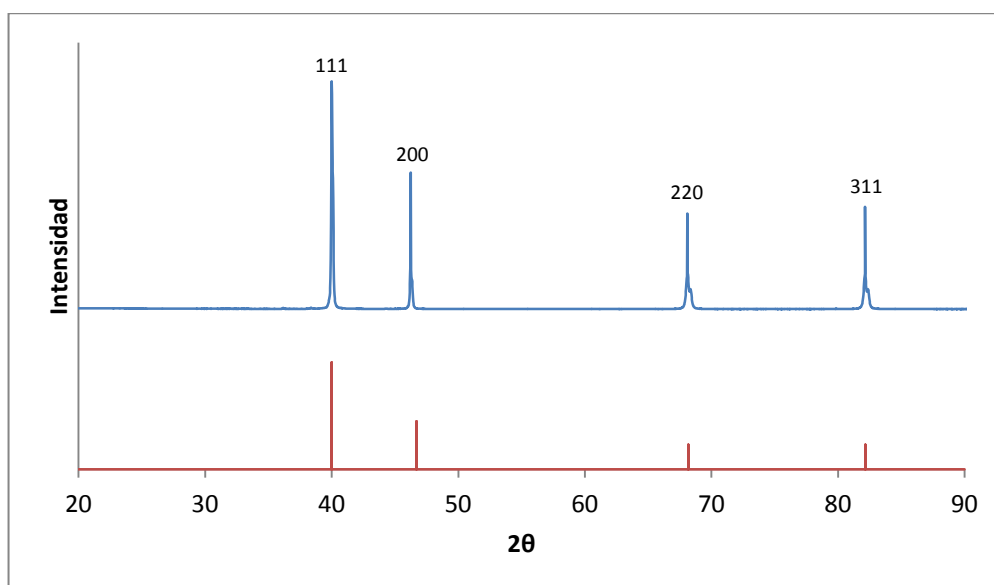


Figura 4.3. Difractograma de nanopartículas de paladio con referencia de carta cristalográfica.

Dentro de la caracterización de las nanopartículas sintetizadas, también se realizaron pruebas en el zetámetro para la determinación del tamaño promedio de las partículas. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que las nanopartículas, en su mayoría, presentan tamaños alrededor de 10 nm lo cual corresponde con el tamaño observado en las micrografías de TEM en las que se pueden observar claramente estos tamaños (Fig. 4.4).

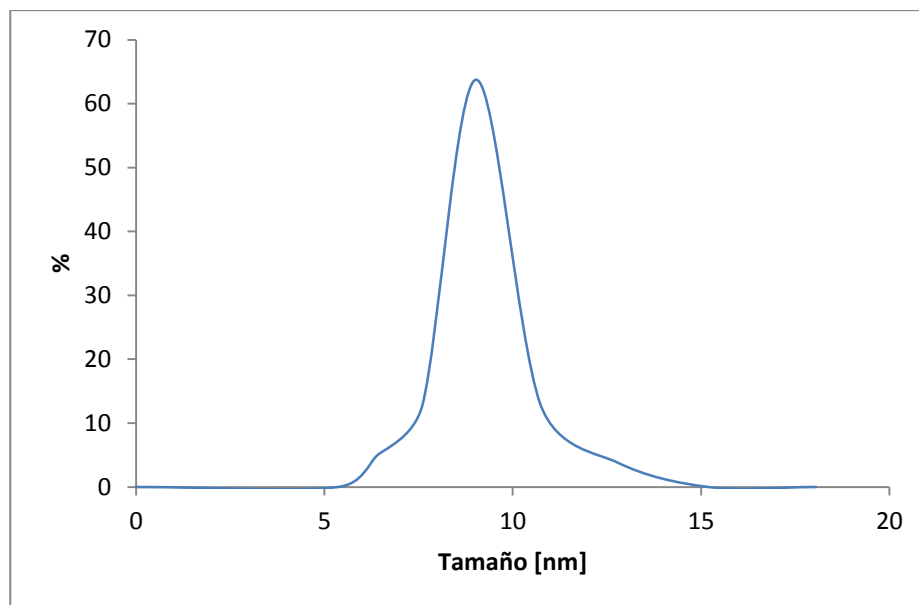


Figura 4.4 Distribución de tamaños de nanopartículas de paladio.

Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio-cobre

Se utilizaron dos métodos durante la síntesis de las nanopartículas bimetálicas. Durante la síntesis, se llevan a cabo en el mismo medio de reacción que en el de las de paladio, pero se adicionan dos soluciones ácidas diferentes, una de paladio y otra de cobre. El primer método de síntesis involucra adicionar las soluciones ácidas mezcladas en una sola (PdCu (1)) y el segundo método involucra adicionar las soluciones de forma simultáneas, adicionando por separado las soluciones pero al mismo tiempo (PdCu (2)). Al realizar ambos métodos de adición de las soluciones H_2PdCl_4 y H_2CuCl_4 se obtienen nanopartículas con características distintas como se discutirá a continuación.

Nanopartículas PdCu (1)

Las nanopartículas de paladio-cobre obtenidas por el primer método de síntesis presentan formas esféricas con tamaños menores a 10 nm, las cuales fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión (Fig. 4.5). En la Figura 4.5 se muestra un análisis elemental EDS en el cual se determina la presencia de los elementos de interés Pd y Cu. Para determinar la presencia de paladio y cobre se analizaron las muestras sobre rejillas de níquel y se obtuvieron

análisis elementales de estas zonas en donde determinando el área bajo la curva permitiendo una cuantificación de los elementos de interés en el software ES Vision y la composición en peso de ambos elementos permanecía en una relación aproximada de Cu:0.35 y Pd:0.65.

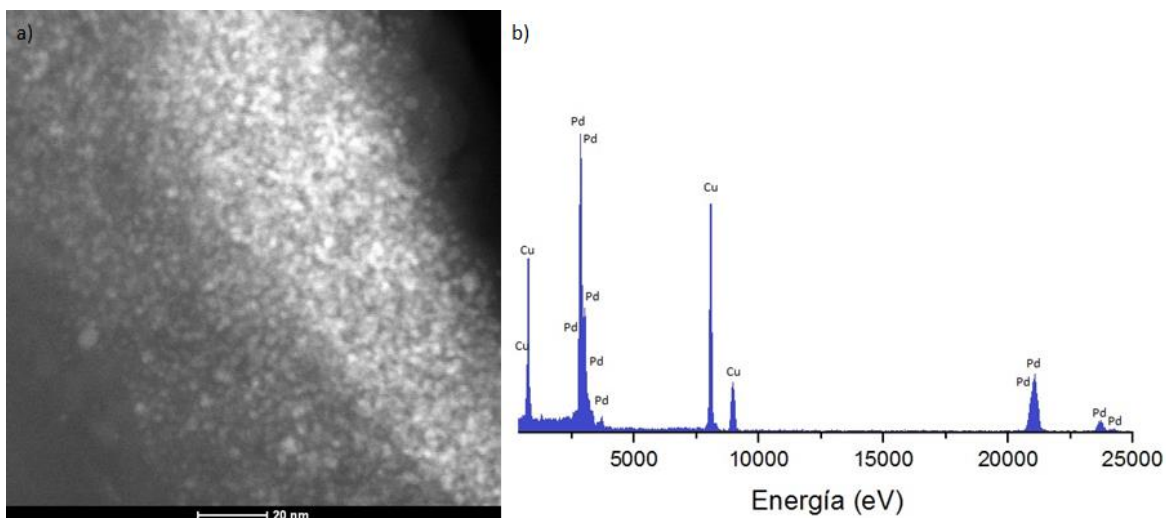


Figura 4.5. a) Micrografía de TEM de nanopartículas de paladio-cobre (1) con b) análisis EDS.

Dentro de la caracterización realizada también se llevó a cabo difracción de rayos X para las nanopartículas obtenidas en la síntesis de bimetálicos. El difractograma obtenido para las partículas (Fig. 4.6) presenta un patrón que corresponde con la Carta cristalográfica CuPd-00-0048-1551 lo cual corresponde a una aleación de paladio-cobre.

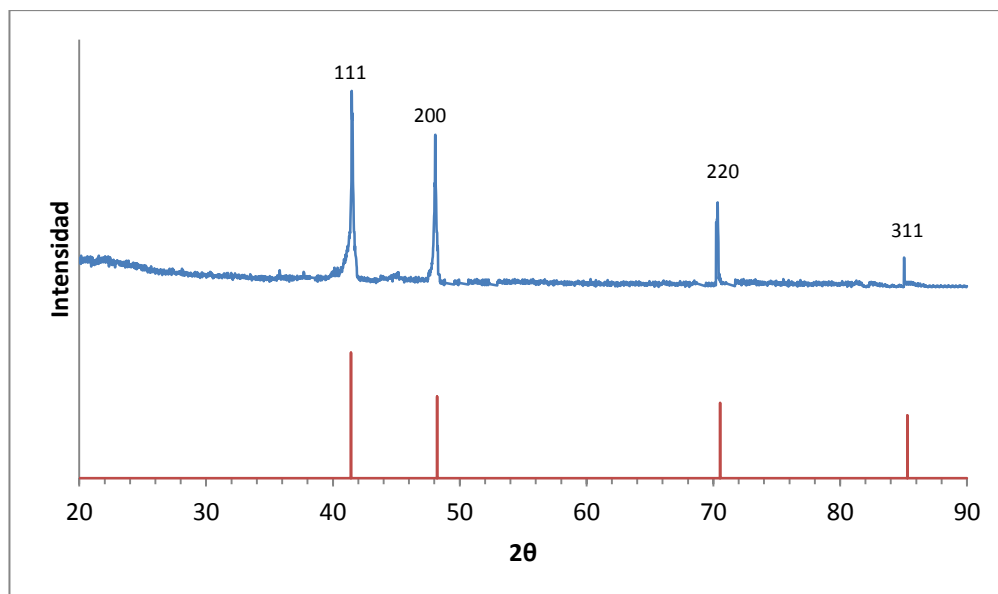


Figura 4.6. Difractograma de Nanopartículas de paladio-cobre (1) con referencia de carta cristalográfica.

A partir de difracción de rayos X de bajo ángulo se obtuvo un patrón definido el cual se analizó con el software Saxsfit 0.93.4 y se obtuvo una distribución de tamaño para las partículas de PdCu (1) (Fig. 4.7) en la cual observamos que el tamaño promedio de partícula es alrededor de 3 nm.

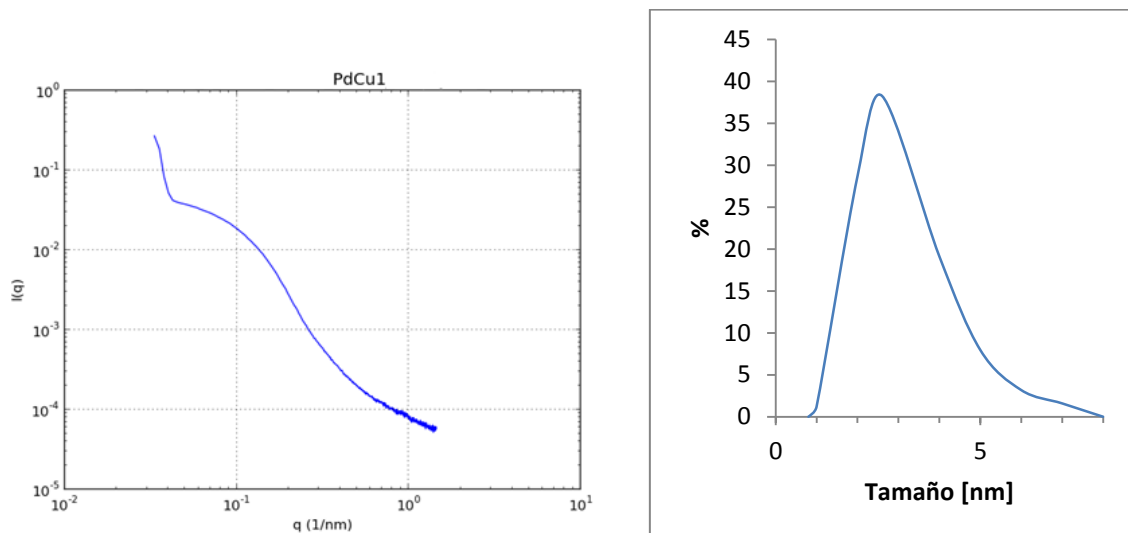


Figura 4.7. Análisis SAXS y distribución de tamaño obtenido

Nanopartículas PdCu (2)

Las nanopartículas de paladio-cobre obtenidas por el segundo método de síntesis se analizaron en la misma forma que las obtenidas por el primer método, estas partículas tienen tamaños alrededor de 10 nm y menores (Fig. 4.8). En la Figura 4.8 c) encontramos el análisis elemental EDS que determinan la presencia de Pd y Cu en el material obtenido.

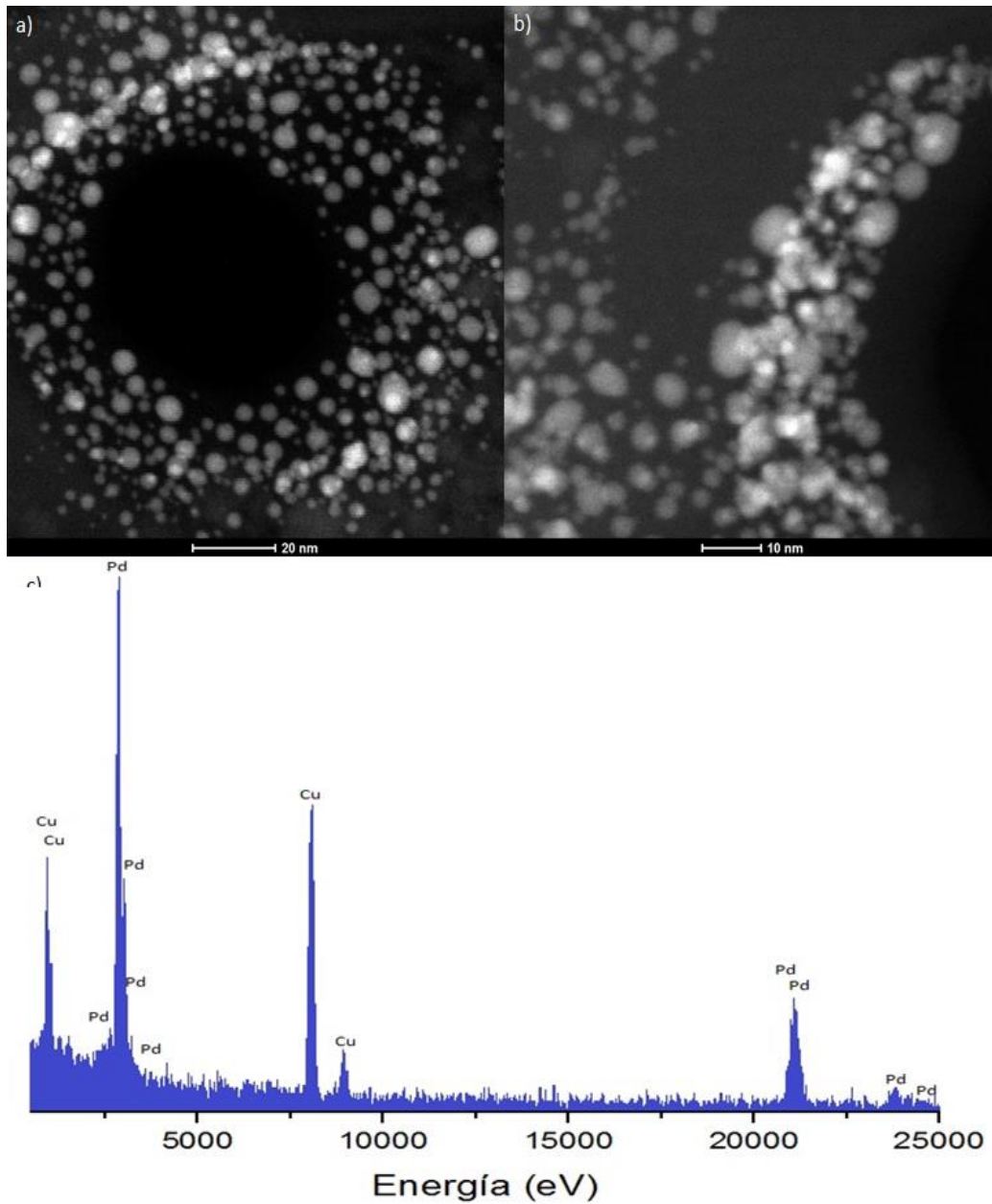


Figura 4.8. a) y b) Micrografías TEM nanopartículas de paladio-cobre (2) con c) análisis EDS.

Analizando varias zonas de la rejilla con el material se observan diferencias en las intensidades en los picos correspondientes de paladio y cobre en los análisis elementales al igual que va variando la composición en peso de estos elementos en diferentes puntos de muestreo por lo que se puede determinar que tenemos una variación en la composición de las partículas, en algunas ocasiones la presencia de paladio es más pronunciada que la de cobre, y a la inversa; así como también en algunas zonas la composición se mantiene similar entre ambos elementos.

A partir de difracción de rayos X se obtuvo el difractograma correspondiente al material (Fig. 4.9), el análisis realizado presenta un patrón que corresponde con la Carta cristalográfica CuPd-00-0048-1551 similar a lo obtenido con el primer método de síntesis y corresponde a una aleación de paladio-cobre.

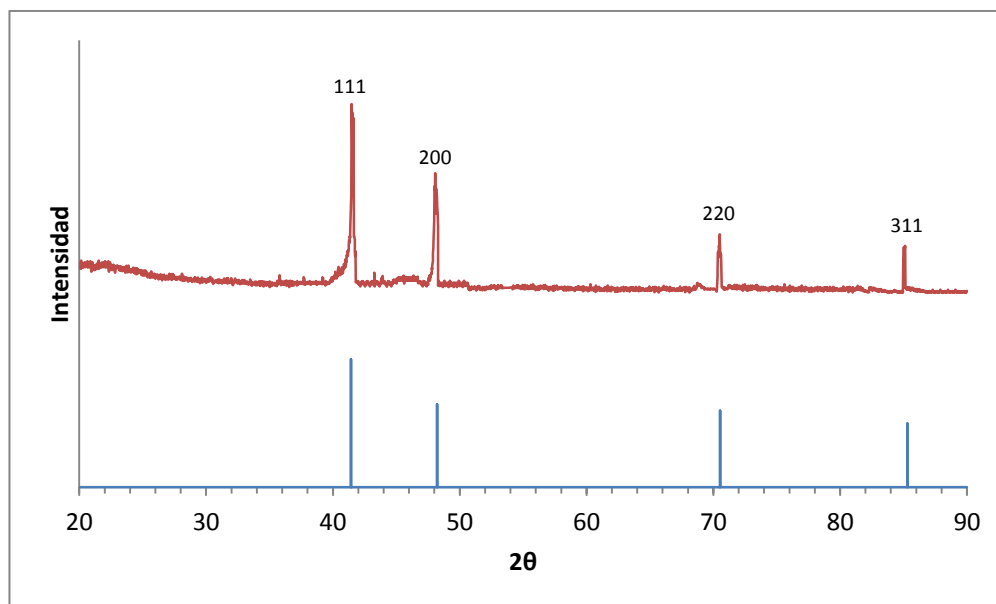


Figura 4.9. Difractograma de Nanopartículas de paladio-cobre (2). En la figura se muestra también la carta cristalográfica correspondiente.

Con la técnica de difracción de rayos X de bajo ángulo se obtuvo un patrón definido el cual se analizó con el software Saxsfit 0.93.4 y se obtuvo una

distribución de tamaño para las partículas de PdCu (2) (Fig. 4.10) en la cual observamos que el tamaño promedio de partícula es alrededor de 7 nm.

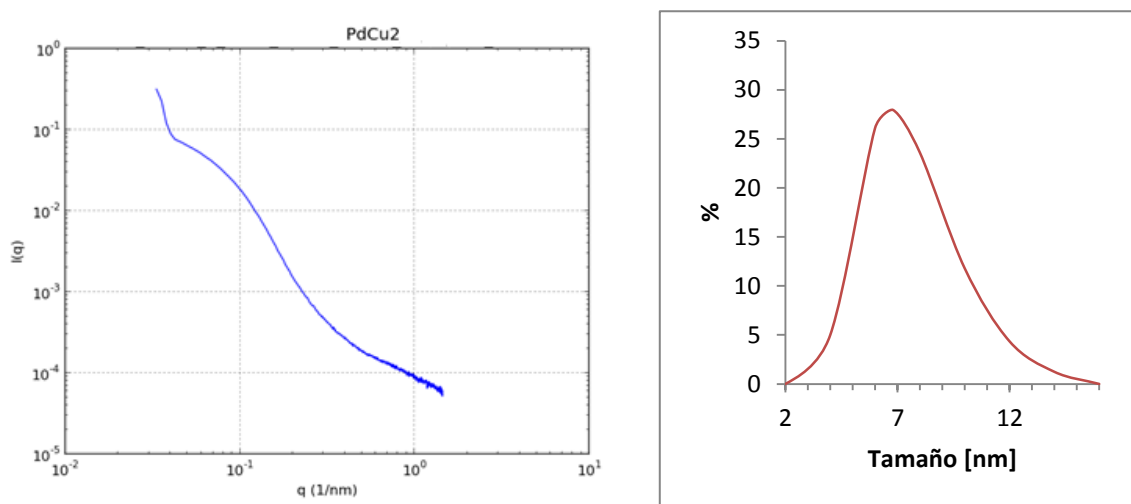


Figura 4.10. Análisis SAXS y distribución de tamaño obtenido.

Para ambos métodos de síntesis se realizaron análisis de la concentración de paladio y cobre del material obtenido a partir de ICP obteniendo resultados muy similares para ambos materiales donde se encontró una concentración de paladio de 84.15 ± 4.67 ppm y una concentración de cobre de 50.47 ± 2.75 ppm, lo que corresponde a una relación en peso de: Pd:0.63 y Cu:0.37. A partir de los datos obtenidos se calculó el volumen necesario de solución de nanopartículas para posteriormente agregarlas en los experimentos de reducción.

Sintetizando nanopartículas de paladio-cobre por dos métodos distintos se obtienen estructuras con diferentes tamaños y distribución de composición. Cuando se adicionan las soluciones ácidas de paladio y cobre mezcladas previamente a la adición, existe una homogeneidad de ambos elementos al momento en que se reducen las sales formando las nanopartículas, por lo que se obtuvieron nanopartículas homogéneas dentro del sistema; comparando con el sistema de reacción donde las soluciones se añaden de manera simultánea la reacción de reducción se da de forma competitiva entre el paladio y el cobre cuando ambas soluciones se encuentran, antes de que se pongan en contacto una solución con la otra ya se han formado nanopartículas de paladio y de cobre.

Impacto de nanopartículas metálicas sintetizadas en la reducción de p-nitrofenol por un consorcio metanogénico.

Para realizar estos experimentos se activó biomasa metanogénica en un reactor tipo UASB utilizando glucosa como fuente de energía. El reactor obtuvo altos porcentajes de remoción de materia orgánica, lo cual es una evidencia de la alta actividad metanogénica del lodo, el cual mostró una eficiencia estable alrededor de 96% (Fig. 4.11)

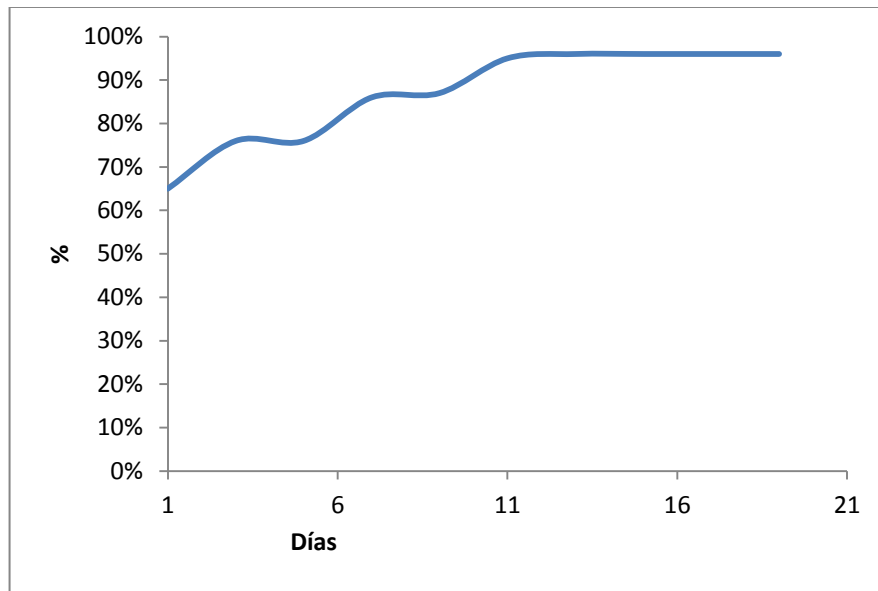


Figura 4.11. Gráfico donde se presenta el porcentaje de DQO removido en el sistema UASB para activar el lodo metanogénico.

Otro parámetro que se monitoreó en el reactor fue el pH. El valor ideal para una adecuada actividad metanogénica es tener un pH neutro y el valor promedio que se obtuvo durante los días en los que estuvo activo el reactor fue alrededor de 7.4 ± 0.15 por lo que se presenta un pH adecuado.

Contando con la biomasa activa y con un buen porcentaje de remoción de materia orgánica se procedió a la realización de los experimentos en lote de degradación.

La medición de metano se realizó en diferentes etapas: Etapa 1, medición de metano al hacer la adición del lodo en las botellas; Etapa 2, medición de

metano un día posterior a la incubación de las botellas; Etapa 3, medición de metano dos días después de la incubación de las botellas y la esterilización de los controles al igual que la adición de las nanopartículas en las correspondientes botellas; Etapa 4, medición de metano después de la cinética. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Concentración de metano en las diferentes etapas de incubación que se llevaron a cabo.

	Concentración de metano [mM]			
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Lodo	14.88 ± 0.54	26.19 ± 1.22	26.12 ± 1.11	30.31 ± 0.95
Lodo con NPs Pd	13.78 ± 0.23	25.36 ± 0.91	28.05 ± 0.06	23.28 ± 0.06
Lodo con NPs PdCu(1)	13.30 ± 0.45	20.10 ± 0.45	27.03 ± 0.45	25.18 ± 0.45
Lodo con NPs PdCu(2)	13.91 ± 1.08	26.37 ± 0.26	28.43 ± 1.08	19.96 ± 1.08

Todas las botellas presentan actividad metanogénica al ser incubadas con el lodo.

Las botellas que fueron a ser controles se esterilizaron después de estar incubadas por un día. Se puede observar que la actividad metanogénica cesó después del proceso de esterilización, lo cual era esperado ya que al esterilizar se elimina la vida presente en el sistema y cesa la producción de metano.

En las botellas con el lodo y aquellas que contenían lodo con nanopartículas la actividad metanogénica fue aumentando en función del tiempo. En la última medición posterior a la cinética de degradación la concentración de metano que se encuentra disminuye, una suposición es que el metano que se encuentra en las botellas se está oxidando en presencia de las nanopartículas tanto de paladio como de paladio-cobre. (Bychkov et al., 2014).

Cinética de degradación de p-Nitrofenol

Se realizó la cinética y se determinó la concentración de p-nitrofenol en función del tiempo, hasta que el contenido de p-nitrofenol en las muestras fuera nulo. En la Figura 4.12 se observa claramente cuál fue el comportamiento de cada uno de los tratamientos dados, así como también se observa cómo la concentración de p-nitrofenol en los controles se mantuvo constante en función del tiempo, lo que quiere decir que teniendo biomasa estéril y sólo nanopartículas en el sistema no se presenta ningún tipo de reducción del contaminante, como se esperaba desde un principio.

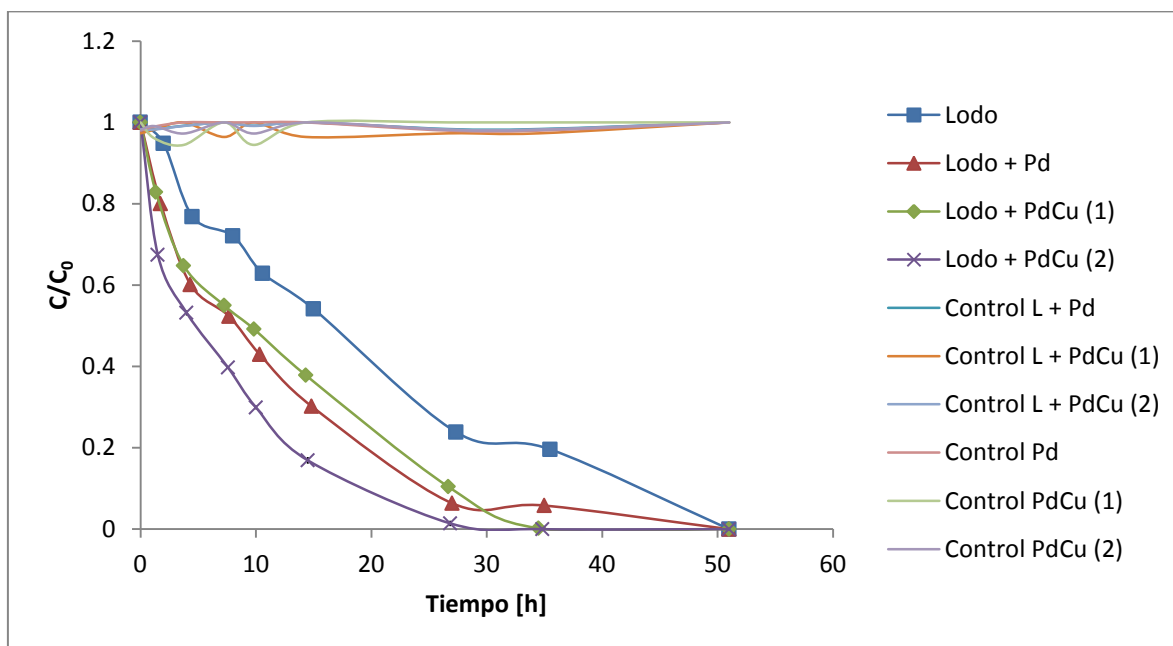


Figura 4.12. Gráfica de seguimiento de la cinética de reducción de p-nitrofenol en función del tiempo con los datos normalizados. Dentro de la gráfica cada experimento se representa con una línea de diferente color; Pd hace referencia a las nanopartículas de paladio, PdCu se refiere a las nanopartículas de paladio cobre y según el método de síntesis se identifican con (1) o (2), en cuanto a los controles la L se refiere al lodo esterilizado previamente.

Se realizó el cálculo de la constante de velocidad para cada uno de los casos en los que se obtuvo una degradación (Fig. 4.13), ajustando los datos obtenidos a una cinética de primer orden. Los valores de la constante de velocidad de reacción obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

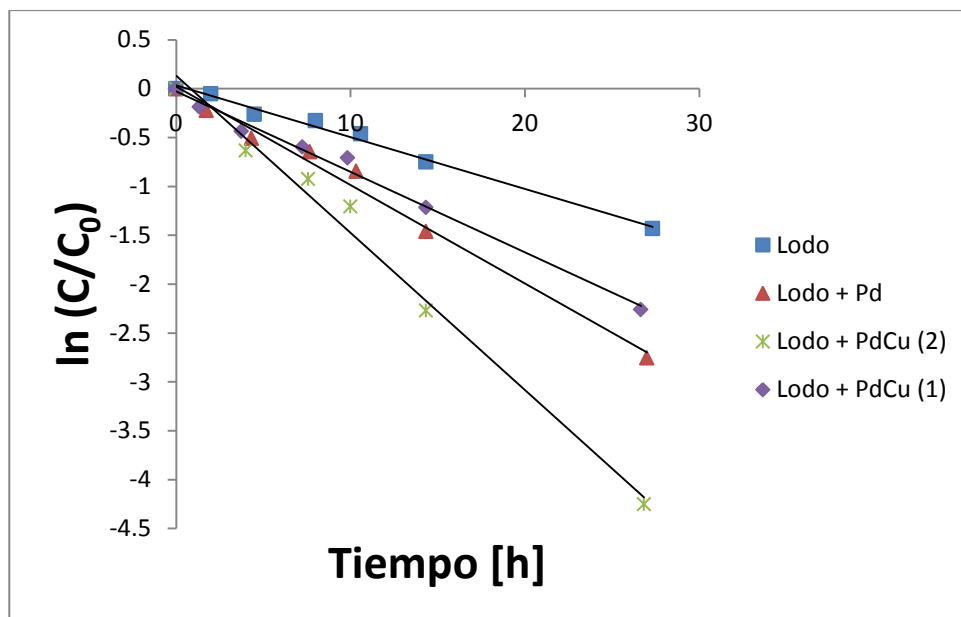


Figura 4.13 Cinética de primer orden. En la gráfica observamos las líneas de tendencia de los datos ajustados a una cinética de primer orden, a partir de la cual se obtiene la constante de degradación para cada uno de los diferentes tratamientos estudiados.

Tabla 4.2 Constantes de velocidad para cada uno de los tratamientos.

	R^2	$k [h^{-1}]$
Lodo	0.9905	0.0527
Lodo con NPs Pd	0.9882	0.1003
Lodo con NPs PdCu (1)	0.9904	0.0822
Lodo con NPs PdCu (2)	0.9878	0.1596

Los resultados resumidos en la Tabla 4.2 indican que el valor más alto de la constante de reducción del p-nitrofenol se obtiene para el sistema con lodo anaerobio con nanopartículas de PdCu (2) la cual muestra una degradación más rápida que en los demás casos. Lo anterior es sorprendente por el hecho que se obtuvieron nanopartículas bimetálicas más pequeñas por el método PdCu (1), comparado con el PdCu (2). Se esperaría que nanopartículas de menor tamaño estimularan una reducción del p-nitrofenol a una mayor velocidad. Una posible explicación es que nanopartículas obtenidas por el método PdCu (1) fueron

inhibitorias para el consorcio metanogénico y eso pudo haber disminuido la actividad metanogénica observada (Tabla 4.1). Otra posible explicación, todavía por corroborar, es que el arreglo bimetalico de las nanopartículas obtenidas por el método PdCu (2) permitió una mayor actividad catalítica.

Para confirmar el proceso de reducción del p-nitrofenol, se llevó a cabo la determinación del producto final (p-aminofenol), lo cual se realizó por cromatografía de líquidos (HPLC) posterior a la cinética de degradación, donde ya no existe la presencia de p-nitrofenol en los sistemas estudiados, a partir del análisis por HPLC se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resultados de la concentración de p-aminofenol determinada por HPLC.

	Concentración de p-aminofenol [μM]	% Recuperación de p-Aminofenol
Lodo	30.9 ± 4.4	62%
Lodo con NPs Pd	37.2 ± 1.3	74%
Lodo con NPs PdCu (1)	49.2 ± 0.8	98%
Lodo con NPs PdCu (2)	48.7 ± 0.4	97%

El porcentaje de p-aminofenol fue obtenido en relación a la concentración de p-nitrofenol utilizado durante la cinética de degradación, la relación molar entre ambos compuestos es 1:1, si se agrega una concentración $50 \mu\text{M}$ de p-nitrofenol, se espera una recuperación de $50 \mu\text{M}$ de p-aminofenol al momento en que todo el p-nitrofenol presente fue transformado.

Complementando el análisis se realizó un rastreo de metabolitos originados durante la reducción del p-nitrofenol, por medio de espectroscopia de masas, con el fin de determinar la ruta de degradación. Los resultados indican que el p-nitrosfenol y el p-hidroxil-aminofenol (Fig. 4.14 y 4.15) fueron intermediarios formados durante el proceso de degradación, por lo que se sugiere la ruta de degradación mostrada en la Figura 4.16. Con esto se explica el por qué el rendimiento de p-Aminofenol no cubre el 100% en todos los casos, ya que en el

tratamiento sólo con lodo y el lodo con nanopartículas de Pd tenemos la presencia de los intermediarios de la reacción de conversión de p-nitrofenol a p-aminofenol.

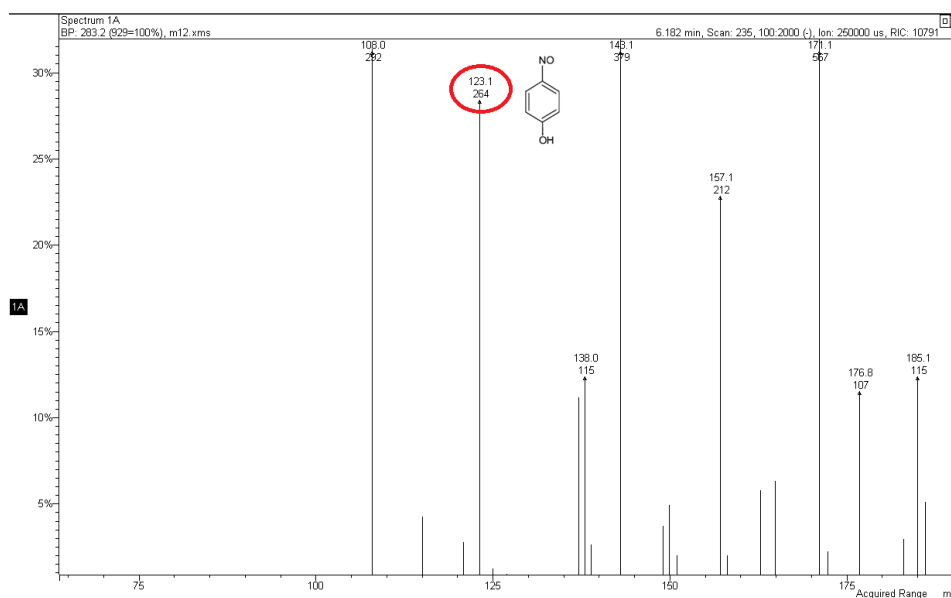


Figura 4.14. Espectro de masas donde se localiza el p-nitrosufenol. Se observa un pico que corresponde a un peso molecular de 123.1 g/mol que corresponde con el peso atómico del p-nitrosufenol, por lo que dicho pico se atribuye a este compuesto.

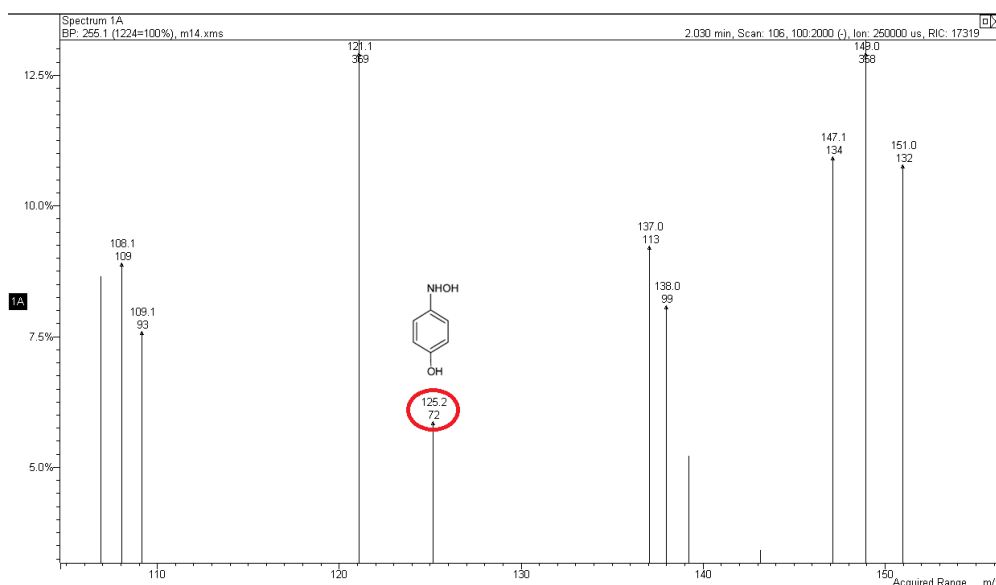


Figura 4.15. Espectro de masas donde se localiza el p-hidroxilamino-fenol. Se observa un pico que corresponde a un peso molecular de 125.2 g/mol que corresponde con el peso atómico del p-hidroxilamino-fenol, por lo que dicho pico se atribuye a este compuesto.

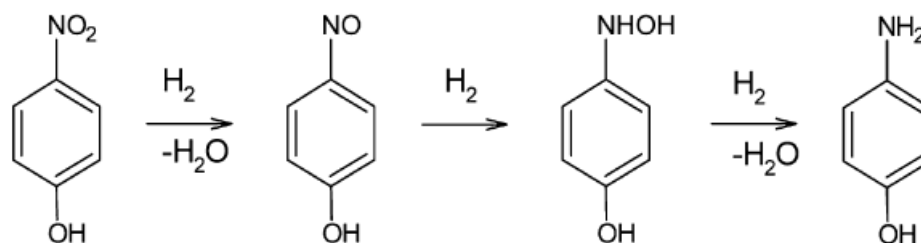


Figura 4.16. Mecanismo de reducción del p-Nitrofenol. Se muestra la ruta de reducción para el p-nitrofenol donde encontramos los intermediarios de la reacción de transformación hacia p-aminofenol. Los hidrógenos representados en el mecanismo son obtenidos del consumo del etanol, donde la estequiometría es: $CH_3CH_2OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H_2$, y el consumo de lactato, que presenta la siguiente estequiometría $CH_3CHOHCOO^- + 4H_2O \rightarrow 2CO_2 + HCO_3^- + 6H_2$.

Al tener sistemas con catalizadores bimetálicos (PdCu) tenemos una completa conversión de p-nitrofenol a p-aminofenol, a diferencia de cuando tenemos el lodo únicamente y el lodo con nanopartículas de paladio, por lo que aquí se tiene una reacción selectiva hacia el producto de interés como se puede observar en la Tabla 4.3.

Teniendo un sistema híbrido con la combinación de un tratamiento biológico anaerobio con la adición de un catalizador sintetizado químicamente se obtienen mejores rendimientos en la reacción de transformación del p-nitrofenol. Las nanopartículas de paladio-cobre presentan diferencias al sintetizarlas por dos métodos distintos, teniendo el mismo sistema de reacción, por lo que se observaron distintos resultados en la cinética realizada, donde se da a conocer que nanopartículas de PdCu (2) promueven una mayor constante de degradación del p-nitrofenol. Así como también las nanopartículas de PdCu propician una reacción selectiva hacia el producto de interés que en este estudio fue el p-aminofenol, por lo que adicionar un segundo metal a un catalizador aumenta la selectividad en las reacciones hacia productos de interés.

Capítulo 5

Conclusiones

Se lograron sintetizar nanopartículas de paladio y una aleación bimetálica de paladio-cobre.

Las nanopartículas de paladio presentan tamaños alrededor de 10 nm que son idóneas para fungir como catalizadores, debido a la relación de área superficial/volumen que presentan.

Las nanopartículas de PdCu (1) presentan tamaños alrededor de 3 nm, las cuales son muy pequeñas y pueden ser embebidas en la materia orgánica y no estar presentes en la superficie para poder reaccionar dentro del sistema de degradación, a su vez estas nanopartículas pueden inhibir la actividad metanogénica del consorcio bacteriano.

En cambio las nanopartículas de PdCu (2) presentan una dispersión de tamaño entre 2 y 12 nanómetros al igual que en base al análisis elemental se puede determinar que presentan una distribución de composición en el sistema, las cuales presentan partículas más ricas en paladio, otras que contienen mayor cantidad de cobre y otras que presentan una composición más homogénea de ambos elementos.

Debido a los distintos tamaños y composiciones que presentan las nanopartículas bimetálicas obtenidas por ambos métodos es que existen diferencias en la actividad catalítica que presentan ambas nanopartículas (PdCu (1) y PdCu (2)).

Al trabajar con sistemas biológicos a los cuales se añadieron nanopartículas metálicas se aumenta la velocidad de reducción comparando con los sistemas que no tienen las nanopartículas, por lo que se aprueba la hipótesis formulada que al tener catalizadores metálicos en los sistemas se aumenta la velocidad de degradación. Cuando se trabaja con un sistema con nanopartículas bimetálicas PdCu (2) se obtienen resultados óptimos para el sistema presentándose una

velocidad mayor en comparación con los demás casos de estudio, esto es debido a la presencia de dos metales como catalizadores, y estas partículas presentan diferencias estructurales y de composición con respecto a las nanopartículas de PdCu (1). Se concluye que el tamaño y la composición de las nanopartículas influye directamente en la actividad catalítica que tiene cada uno de los materiales sintetizados.

En los sistemas con nanopartículas bimetálicas se observa una completa conversión de p-nitrofenol a p-aminofenol, lo que nos indica que el catalizador utilizado es selectivo para la transformación del compuesto de interés de p-nitrofenol a p-aminofenol, caso contrario cuando se tiene la presencia de nanopartículas de paladio (conversión 74%) y cuando tenemos únicamente el consorcio anaerobio dentro del sistema (conversión 62%). Lo que lleva a la conclusión de que al tener cobre modificando los catalizadores propician una reacción selectiva

Al tener catalizadores de paladio se tiene una mayor reactividad en el sistema ya que aumenta la velocidad de degradación del p-nitrofenol en comparación que cuando se tiene sólo el lodo anaerobio, pero no se tiene una completa conversión hacia el p-aminofenol. Cuando se tiene una combinación de ambos metales presentes en el sistema (Pd-Cu) aumenta la reactividad, por lo que es conveniente trabajar con catalizadores bimetálicos que propician una reacción selectiva y en menor tiempo. Otra de las ventajas de tener cobre dentro del sistema catalizador, es que se aminora el costo de los mismos, ya que el cobre es más barato que otros metales de transición que podrían ser usados.

Bibliografía

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Nitrophenols: 2-Nitrophenol and p-Nitrophenol, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 1992.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Dinitrophenols, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 1995.
- Anastas, P.T., Warner, J.C., 1998. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press, Oxford, England/New York.
- Arora P. K., Srivastava A., Singh V. P., 2014. Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives. Journal of Hazardous Materials. 266, 42-49.
- Astruc, D.D., 2008. Transition metal nanoparticles in catalysis: from historical background to the state of the art. In: Astruc, D.D. (Ed.), Nanoparticles and Catalysis. Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, pp. 1–48.
- Beteley T. Meshesha, N. B. (2013). PdCu alloy nanoparticles on alumina as selective catalysts for trichloroethylene hydrodechlorination to ethylene. Applied Catalysis A: General , 130-141.
- Blackman, J.A., 2009. Metallic nanoparticles. In: Misra, P., Black, J.A. (Eds.), Handbook of Metal Physics. Elsevier BV, Amsterdam, pp. 4–6.
- Brust, M., Kiely, C.J., 2002. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver: a short topical review. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 202, 175–186.
- Bychkow V.Yu., Tyulenin Yu. P., Gorenberg A. Ya., Sokolov S., Korchak V. N., 2014. Evolution of Pd catalyst structure and activity during catalytic oxidation of methane and ethane. Applied Catalysis A: General 485, 1-9
- Chaki, N.K., Sundrik, S.G., Sonawane, H.R., Vijayamohan, K., 2002. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 76.
- Daniel, M.C., Astruc, D., 2004. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications towards biology, catalysis, and nanotechnology. Chem. Rev. 104, 293–346.
- Elechiguerra, J.L., Burt, J.L., Morones, J.R., Camacho-Bragado, A., Gao, X., Lara, H.H., Acaman, M.J., 2005. Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. J. Nanobiotechnol. (3), 6.

- El-Sayed, M.A., 2001. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Acc. Chem. Res.* 34, 257–264.
- Fieser L. F. y Fieser M.; “Química Orgánica superior” Volumen 2. Reinhold
- Frens, G., 1972. Particle size and sol stability in metal colloids. *Colloid Polym. Sci.* 250, 736–741.
- Gabor, L.H., Joydeep, D., Harry, F.T., Anil, K.R., 2008. Characterization methods. In: Gabor, L.H., Joydeep, D., Harry, F.T., Anil, K.R. (Eds.), *Introduction to Nanoscience*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, pp. 108–175.
- Gacoin, T., Malier, L., Boilot, J.P., 1997. Sol–gel transition in CdS colloids. *Chem. Mater.* 9, 1502.
- Guo, R., Song, Y., Wang, G., Murray, R.W., 2005. Does core size matter in the kinetics of ligand exchanges of monolayer-protected Au clusters? *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2752–2757.
- Huang, C.C., Yang, Z., Lee, K.H., Chang, H.T., 2007. Synthesis of highly fluorescent gold nanoparticles for sensing mercury (II). *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 6824–6828.
- Hutchison, J.E., 2008. Greener nanoscience: a proactive approach to advancing applications and reducing implications of nanotechnology. *ACS Nano* 2, 395–402.
- Justus, B.L., Tonucci, R.J., Berry, A.D., 1992. Nonlinear optical properties of quantum confined GaAs nanocrystals in Vycor glass. *Appl. Phys. Lett.* 61, 3151–3153.
- Kang, S., Kang, M.H., Lee, E., Seo, S., Ahn, C.W.H., 2011. Facile, hetero-sized nanocluster array fabrication for investigating the nanostructure-dependence of nonvolatile memory characteristics. *Nanotechnology* 22, 254018, <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254018>.
- Karazhanov, S.Zh., Raveendran, P., 2003. Ab initio study of double oxides ZnX₂O₄ (X = Al, Ga, In) having spinel structure. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 13940.
- Mafuné, F., Kohno, J., Takeda, Y., Kondow, T., 2001. Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant. *J. Phys. Chem. B* 105 (22), 5114–5120.
- Mayes, E.L., Mann, S., 2004. Mineralization in nanostructured biocompartments: ferritin for high-density data storage. In: Niemeyer, C.M., Mirkin, C.A. (Eds.), *Nanobiotechnology: Concepts, Applications and Perspectives*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 278–287.

- McKenzie, L.C., Hutchison, J.E., 2004. Green nanoscience: an integrated approach to greener products, processes, and applications. *Chim. Oggi* 25, 8.
- Mie, G., 1908. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* 25, 377–445.
- Nam, J.M., Thaxton, C.S., Mirkin, C.A., 2003. Nanoparticle-based bio-bar codes for the ultrasensitive detection of proteins. *Science* 301, 1884–1886.
- Narayanan, K.B., Sakthivel, N., 2010. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *J. Colloid Interface Sci.* 156 (1), 6–8.
- Nie, S., Xing, Y., Kim, G.J., Simons, J.W., 2007. Nanotechnology applications in Cancer. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 9, 257–288.
- Olshavsky, M.A., Allcock, H.R., 1997. Small scale system for in-vivo drug delivery. *Chem. Mater.* 9, 1367.
- Pérez-Tijerina, E., Gracia-Pinilla, M.A., Mejía-Rosales, S., Ortiz-Méndez, U., Torres, A., José-Yacamán, M., 2008. Highly size-controlled synthesis of Au/Pd nanoparticles by inert-gas condensation. *Faraday Discuss.* 138, 353–362.
- Raffi, M., Rumaiz, A.K., Hasan, M.M., Shah, S.I., 2007. Studies of the growth parameters for silver nanoparticle synthesis by inert gas condensation. *J. Mater. Res.* 22, 3378–3384.
- Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X., Zou, Z., 2007. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂. *Appl. Catal. B* 69, 138–144.
- Roduner, E., 2006. Physics and chemistry of nanostructures: why nano is different. In: *Nanoscience and Nanotechnologies*. EOLSS.
- Rosemary, M.J., Pradeep, T., 2003. Solvothermal synthesis of silver nanoparticles from thiolates. *J. Colloid Interface Sci.* 268, 81–84.
- Sankaran, V., Yue, J., Cahen, R.E., Schrock, R.R., Silbey, R.J., 1993. Advanced drug delivery devices. *Chem. Mater.* 5, 1133.
- Senjen, R., 2007. Nano silver-a threat to soil, water and human health? Friends of the earth Australia, Available at: <http://nano.foe.org.au/node/189>.
- Sharma, V.K., Yngard, R.A., Lin, Y., 2009. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv. Colloid Interface Sci.* 145, 83–96.
- Shukla, S., Seal, S., 1999. Cluster size effect observed for gold nanoparticles synthesized by sol-gel technique as studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Nano Struct. Mater.* 11, 1181–1193.
- Tao, A.R., Habas, S., Yang, P., 2008. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small* 4, 310–325.

- Turkevitch, J., Stevenson, P.C., Hillier, J., 1951. Nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55–75.
- W. Tang, L. Zhang, G. Henkelman, Catalytic Activity of Pd/Cu Random Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 1328–1331.
- Yang, H.G., Sun, C.H., Qiao, S.H., Zou, J., Liu, G., Smith, S.C., Cheng, H.M., Lu, G.Q., 2008. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature* 453, 638–641.
- Yuan, Y., Fendler, J., Cabasso, I., 1992. Preparation and characterization of stable aqueous higher-order fullerenes. *Chem. Mater.* 4, 312.