

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

TESIS

**EFFECTO DE LIXIVIACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS EN
PROCESOS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA DE 4-NITROFENOL**

TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

EDGAR IVÁN OCAMPO LÓPEZ

DIRECTOR(ES): DR. ULISES LEON SILVA

DR. NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY

CUERNAVACA, MORELOS

JUNIO 2026

Abstract

Agricultural effluents containing nitroaromatic compounds, particularly 4-nitrophenol (4-NF), present a significant environmental challenge due to their toxicity and persistence. Although catalytic conversion to 4-aminophenol (4-AF) is an established remediation strategy, industrial catalysts composed of noble metals supported on carbonaceous materials such as activated carbon are limited by leaching, which reduces catalyst reusability and contaminates the final product. In this study, highly stable catalysts based on gold (AuNPs) and platinum (PtNPs), nanoparticles were developed and evaluated. These nanoparticles were supported on biochar derived from waste biomass, including sargassum (AuNPs/BS and PtNPs/BS) and corn cobs (AuNPs/BO and PtNPs/BO). The use of biomass extends beyond serving as a feedstock by closing the resource cycle and promoting a cradle-to-cradle life cycle, thereby contributing to a regenerative environmental solution. To minimize leaching, a surface engineering strategy involving silanization with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) was implemented to create amino-terminal (NH_2) anchor sites for noble metal ion coordination. Sodium borohydride (NaBH_4) was used as a reducing agent to form nanoparticles at room temperature in an aqueous medium. The fabricated metal nanoparticle catalysts were characterized using various physicochemical techniques, confirming successful silane incorporation and metal dispersion on the carbon surface. Catalytic activity tests for 4-NF reduction demonstrated that catalysts supported on functionalized biochar achieved efficiencies comparable to industrial standards. These results indicate that integrating biomass-derived precursors with silanization yields stable, sustainable, and competitive heterogeneous catalysts for wastewater treatment, consistent with green chemistry principles of sustainability and reduced toxicity.

Resumen

Los efluentes agrícolas que contienen compuestos nitroaromáticos, en particular el 4-nitrofenol (4-NF), representan un desafío ambiental significativo debido a su toxicidad y persistencia. Aunque la conversión catalítica a 4-aminofenol (4-AF) es una estrategia de remediación establecida y eficaz, los catalizadores industriales compuestos por metales nobles soportados en materiales carbonosos (es decir, carbón activado) están limitados por la lixiviación. Esta lixiviación reduce la reutilización del catalizador y contamina el producto final. En esta investigación, desarrollamos y evaluamos catalizadores altamente estables basados en nanopartículas de oro (AuNPs) y platino (PtNPs) soportadas sobre biocarbón derivado de biomasa residual, que incluye sargazo (AuNPs/BS y PtNPs/BS), y olotes de maíz (AuNPs/BO y PtNPs/BO). El uso de biomasa residual va más allá de funcionar simplemente como materia prima, ya que cierra un ciclo en el uso de recursos, promoviendo un modelo de vida “de la cuna a la cuna” que contribuye a una solución ambiental regenerativa. Para minimizar la lixiviación, se empleó una estrategia de ingeniería superficial que consistió en la silanización con (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES), creando sitios de anclaje terminales amino (NH_2) para la coordinación de iones de metales nobles. Asimismo, se utilizó NaBH_4 como agente reductor para formar nanopartículas a temperatura ambiente en medio acuoso. Además, los catalizadores de nanopartículas metálicas fabricados fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas, confirmando la incorporación exitosa del silano y la dispersión del metal sobre la superficie carbonosa. Las pruebas de actividad catalítica para la reducción de 4-NF mostraron que los catalizadores soportados en biocarbón funcionalizado alcanzaron eficiencias comparables a los estándares industriales. Estos hallazgos indican que la integración de precursores derivados de biomasa con la silanización produce catalizadores heterogéneos estables, sostenibles y competitivos para el tratamiento de aguas residuales, en concordancia con los principios de la química verde, especialmente en términos de sostenibilidad y reducción de la toxicidad.

Agradecimientos

Al apoyo financiero otorgado por la DGAPA- Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM, Dirección General de Asuntos del Personal Académico) bajo el Proyecto No. PAPIIT- IA202226.

Al apoyo financiero otorgado por la Secretaria de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) para el estudio y desarrollo de la maestría con numero de CVU: 1263204.

Al programa de posgrado en Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (MICA), impartido por el Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), perteneciente al Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y aplicadas (IICBA) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM).

Al Instituto de Ciencias Físicas (ICF) perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por brindarme el acceso a sus instalaciones, recursos, actividades, para poder llevar a cabo el presente proyecto.

A mi director de tesis el Dr. Ulises León Silva, mi codirector de tesis y proyecto el Dr. Naveen Kumar Reddy Bogireddy, y mis sinodales evaluadores la Dra. Susana Silva Martinez, la Dra. Victoria Elena González Flores y al Dr. Manuel Eduardo Serrano Nava, por sus consejos, enseñanzas, paciencia, correcciones y tiempo invertidos en mi.

A la Dra. Maura Casales Diaz (ICF) y al Mtro. José Juan Ramos Hernández (ICF), por su apoyo en los equipos de caracterización de nanomateriales, acceso a laboratorios y materiales de laboratorio.

Dedicatorias

Índice	
Abstract	2
Resumen	3
Agradecimientos.....	4
Dedicatorias.....	5
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES.....	10
1.1. Estado del arte.....	10
1.2. Planteamiento del problema	23
1.3. Justificación.....	24
1.4. Hipótesis.....	25
1.5. Objetivos.....	25
1.5.1 General.....	25
2.5.1 Específicos.....	25
2.1. 4-nitrofenol.....	27
2.2. Interacción molécula-nanopartícula	27
2.3. Nanopartículas, sustratos y catalizadores.....	28
2.4. Pruebas de reducción catalítica de 4-nitrofenol	29
2.5. Análisis cinético	29
2.6. Caracterización de catalizadores.....	32
CAPÍTULO III: DESARROLLO TEÓRICO EXPERIMENTAL	34
3.1. Materiales	34
3.1.1. Síntesis	34
3.1.2. Reducción catalítica.....	34
3.2. Síntesis de los catalizadores	35
3.2.1 Biocarbonos.....	35
3.2.2. Funcionalización de biocarbonos	35
3.2.3. Anclaje de iones metálicos.....	36
3.2.4. Formación de nanopartículas mediante reducción química	36
3.3. Pruebas catalíticas.....	36

3.3.1. Soportes carbonosos	36
3.3.2. Catalizadores.....	37
3.3.3. Recuperación y reutilización de catalizadores	37
3.4. Caracterización	37
3.4.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	38
3.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	38
3.4.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	39
3.4.4. Difracción de rayos X (DRX)	41
3.4.5. Brunauer, Emmett, Teller (BET).....	42
4.1. Identidad estructural.....	44
4.1.1. Difracción de rayos X (DRX)	44
4.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	47
4.1.3. Propiedades superficiales de los catalizadores (BET)	51
4.1.4 Morfología y estructura atómica (TEM)	57
4.1.4.1. Antes de pruebas catalíticas.....	58
4.1.4.1.1. AuNPs/BO	58
4.1.4.1.2. AuNPs/BS.....	60
4.1.4.2. Después de pruebas catalíticas	62
4.1.4.2.1. AuNPs/BO	62
4.1.4.2.2. AuNPs/BS.....	64
4.1.4. Evaluación catalítica: reducción de 4-nitrofenol.....	65
5.1. Conclusiones	77
5.2. Recomendaciones.....	78
Referencias	80
Apéndices.....	85
Anexos.....	85

Lista de tablas

Tabla 1. Tabla informativa enfocada en trabajos desarrollados recientemente sobre la síntesis de catalizadores compuestos entre nanopartículas metálicas y soportes tridimensionales, utilizados en procesos de reducción catalítica de 4-NF.....	18
Tabla 2: Propiedades texturales de los diferentes catalizadores	50
Tabla 3: Parámetros cinéticos del catalizador AuNPs/BO.....	69
Tabla 4: Parámetros cinéticos del catalizador AuNPs/BS	71
Tabla 5: Parámetros cinéticos del catalizador PtNPs/BO	72
Tabla 6: Parámetros cinéticos del catalizador PtNPs/BS	74

Lista de Figuras

Fig. 1 Ejemplos de nanomateriales correspondientes a la clasificación 0D.....	11
Fig. 2 Ejemplos de nanomateriales correspondientes a la clasificación 1D.....	12
Fig. 3 Ejemplos de nanomateriales correspondientes a la clasificación 2D.....	13
Fig. 4 Ejemplos de nanomateriales correspondientes a la clasificación 3D.....	14
Fig. 5 Difractogramas de DRX correspondiente a los planos cristalinos característicos de los catalizadores heterogéneos con AuNPs	45
.....	45
Fig. 6 Difractogramas de DRX correspondiente a los planos cristalinos característicos de los catalizadores heterogéneos con PtNPs.....	45
Fig. 7 Espectros de FTIR correspondientes al biocarbon de olote antes y después de la síntesis de NPs.....	47
.....	48
Fig. 8 Espectros de FTIR correspondientes al biocarbon de sargazo antes y después de la síntesis de NPs.....	48
Fig. 9 Espectros de BET correspondientes al <i>BO</i> antes y después de la síntesis de NPs	51
Fig. 10 Espectros de BET correspondientes al <i>BS</i> antes y después de la síntesis de NPs	52
Fig. 11 Micrografías correspondientes al <i>BO</i> puro	54
Fig. 12 Micrografías correspondientes al <i>BS</i> puro	55
Fig. 13 Micrografías TEM correspondientes a la síntesis del catalizador AuNPs/ <i>BO</i>	58
Fig. 14 Micrografías TEM correspondientes a la síntesis del catalizador AuNPs/ <i>BS</i>	60
Fig. 15 Micrografías TEM correspondientes a la síntesis del catalizador AuNPs/ <i>BO</i> postcatálisis	62
Fig. 16 Micrografías TEM correspondientes a la síntesis del catalizador AuNPs/ <i>BS</i> postcatálisis	64
Fig. 18 Espectros de absorbancia UV-vis, correspondiente a los ciclos de reducción catalítica del catalizador AuNPs/ <i>BS</i>	67
Fig. 19 Espectros de absorbancia UV-vis, correspondiente a los ciclos de reducción catalítica del catalizador PtNPs/ <i>BO</i>	68
Fig. 20 Espectros de absorbancia UV-vis, correspondiente a los ciclos de reducción catalítica del catalizador PtNPs/ <i>BS</i>	69

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

1.1. Estado del arte

La nanociencia es el estudio y descubrimiento de la materia a escala nanométrica (1–100 nanómetros), una escala en la que las propiedades y los fenómenos presentes se deben a su composición química y a sus características físicas, como el tamaño, la morfología y la composición (Baig et al., 2021). Por su parte, la nanotecnología es la tecnología y el desarrollo del conocimiento científico que se lleva a cabo en la escala nanométrica (Ray Banerjee, 2020); es decir, comprende todo desarrollo tecnológico que se encuentra en una dimensión equivalente a una milmillonésima parte de un metro. Un nanómetro equivale a 1×10^{-9} metros (Baig et al., 2021) y presenta una gran cantidad de aplicaciones, como el almacenamiento de energía (Gohar et al., 2024), la remediación ambiental (Asghar et al., 2024), la biomedicina (Zhao et al., 2021), la liberación de fármacos (*drug delivery*) (Egwu et al., 2024), los sensores (Rohilla et al., 2021) y la construcción (Macías-Silva et al., 2024), entre muchas otras, debido a las propiedades fisicoquímicas que se manifiestan a dicha escala (Baig et al., 2021). En otras palabras, la nanotecnología implica el desarrollo, estudio y aplicación de diferentes sistemas, ya sean químicos, físicos o biológicos a escalas atómicas o moleculares, lo que da como resultado sistemas nanométricos más complejos, denominados nanomateriales, los cuales en su mayoría se integran o adaptan a procesos, materiales o recursos de mayor escala.

NANOMATERIALES 0D

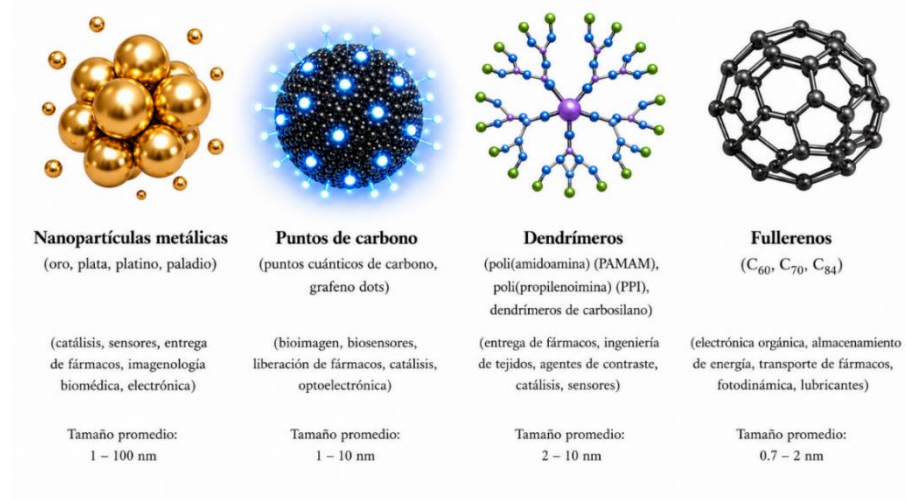


Fig. 1 Ejemplos de nanomateriales correspondientes a la clasificación 0D

En este rango de tamaño, ya sea que se trate de materiales monoelementos (constituidos por un solo elemento) o compuestos (formados por dos o más elementos), la materia puede presentar propiedades físicas y químicas significativamente distintas a las observadas en la escala macroscópica. La estabilidad estructural dentro de este intervalo dimensional es una característica fundamental que permite su aprovechamiento en múltiples aplicaciones tecnológicas y científicas. Entre los ejemplos más representativos se encuentran las nanopartículas metálicas (MNPs), las nanopartículas de óxidos metálicos (MONPs), los puntos de carbono (CDs) y los nanotubos de carbono, tanto de pared simple (SWCNTs) como de paredes múltiples (MWCNTs).

Los nanomateriales pueden clasificarse de diversas maneras, atendiendo a criterios como sus propiedades fisicoquímicas, sus aplicaciones o la presencia de estructura cristalina. No obstante, una de las clasificaciones más ampliamente aceptadas es la basada en la dimensionalidad, la cual considera el número de dimensiones que se encuentran dentro de la escala nanométrica. De acuerdo con este criterio, los materiales cero dimensionales (0D) son aquellos cuyas tres dimensiones (altura, anchura y

profundidad) se encuentran dentro de la escala nanométrica, como ocurre con las nanopartículas y los fullerenos (Figura 1). En los materiales unidimensionales (1D), dos dimensiones permanecen en la escala nanométrica, mientras que la tercera se extiende fuera de ella; en esta categoría se incluyen nanotubos, nanohilos y nanofibras (Figura 2). Por su parte, los materiales bidimensionales (2D), como el grafeno, las películas delgadas y los nano recubrimientos, presentan únicamente una dimensión en la escala nanométrica, mientras que las otras dos excedan dicho rango (Figura 3). Finalmente, los materiales tridimensionales (3D) corresponden a estructuras en las que ninguna de sus dimensiones se limita a la escala nanométrica, aunque pueden estar constituidas por unidades estructurales de tamaño nano, como es el caso de nanoespumas, estructuras porosas y materiales policristalinos (Figura 4).

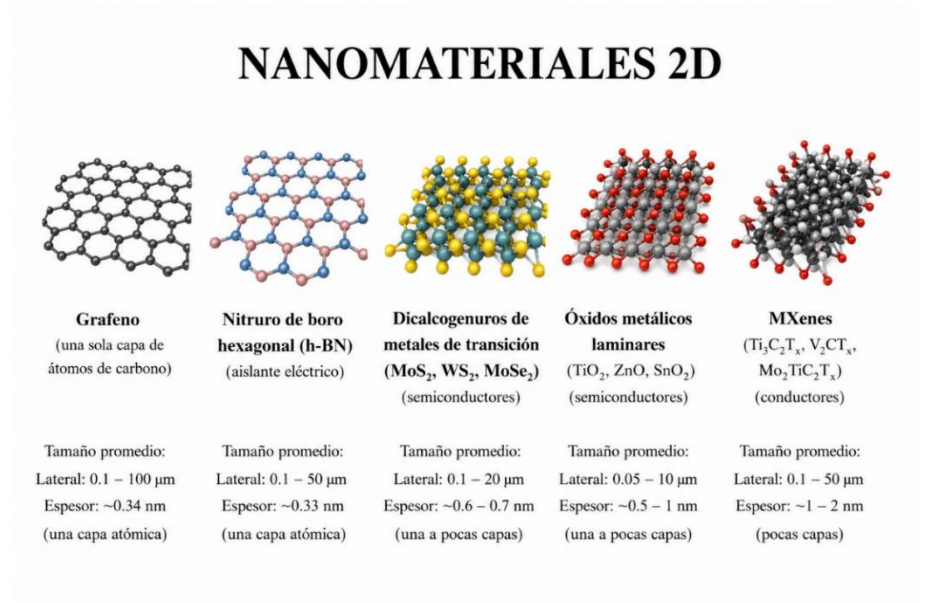
Fig. 2 Ejemplos de nanomateriales correspondientes a la clasificación 1D



Para la obtención de los materiales anteriormente mencionados, entre muchos otros, se han desarrollado diversos procesos o métodos de síntesis, los cuales se agrupan principalmente en dos enfoques ampliamente reconocidos en este campo: los métodos Top-Down (de arriba hacia abajo) y los métodos Bottom-Up (de abajo hacia arriba) (Mekuye & Abera, 2023). Esta clasificación se basa en un principio conceptual

sencillo. Los métodos Top-Down se caracterizan por la fragmentación o reducción de un material en estado macroscópico o en bulto hasta alcanzar dimensiones nanométricas. Es decir, este enfoque parte de estructuras de mayor tamaño y, mediante procesos físicos o químicos de alta energía, reduce progresivamente sus dimensiones hasta obtener nanomateriales. Entre los ejemplos más representativos de esta estrategia se encuentran la molienda mecánica, la ablación láser y la litografía.

Fig. 3 Ejemplos de nanomateriales correspondientes a la clasificación 2D



Por otro lado, los métodos Bottom-Up, en contraste con los anteriores, parten del nivel atómico o molecular. En este caso, los átomos o moléculas de uno o más elementos se organizan de manera controlada, ya sea en estructuras cristalinas o amorfas mediante la manipulación de fuerzas intermoleculares y reacciones químicas, dando lugar a la formación de estructuras de mayor complejidad con dimensiones nanométricas. Entre los métodos más conocidos dentro de esta clasificación se encuentran el método sol-gel (Engineering, 2025), la deposición química de vapor (CVD) (Sabzi et al., 2023), los métodos hidrotermal y solvotermal (Ndlwana et al., 2021), las microemulsiones (Salabat & Mirhoseini, 2022) y el método de Turkevich (Oliveira et al., 2023).

NANOMATERIALES 3D

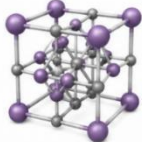
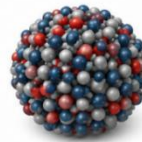
				
Perovskitas 3D (MAPbI_3 , CsPbBr_3 , BaTiO_3) (semiconductores, ferroeléctricos)	MOFs (ZIF-8, UiO-66, MIL-101) (almacenamiento de gases, catálisis)	Sílice mesoporosa 3D (SBA-15, MCM-41, KIT-6) (soporte catalítico, liberación controlada)	Nanopartículas de óxidos metálicos 3D (Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO , CeO_2) (fotocatálisis, sensores, almacenamiento de energía)	Aerógeles de grafeno / carbono 3D (grafeno 3D, aerogel de carbono) (supercapacitores, adsorción, conductores)
Tamaño promedio: 100 nm – 10 μm (tamaño de partícula o cristal)	Tamaño promedio: 50 nm – 5 μm (tamaño de partícula o cristal)	Tamaño promedio: 50 nm – 5 μm (tamaño de partícula o aglomerado)	Tamaño promedio: 20 nm – 500 nm (diámetro de partícula o aglomerado)	Tamaño promedio: 1 μm – 100 μm (tamaño de poro o estructura)

Fig. 4 Ejemplos de nanomateriales correspondientes a la clasificación 3D

El 4-nitrofenol (4-NF) es un compuesto orgánico que se considera y cataloga como contaminante de urgencia e importancia prioritaria, es decir, es un contaminante altamente persistente y tóxico que no se degrada por procesos naturales (Cardoso Juarez et al., 2024), lo que explica su relevancia y la preocupación mundial al respecto. Esto se debe a su estructura química, que le confiere una estabilidad muy alta y a la presencia de grupos amino ($-\text{NH}_2$) (El Messaoudi et al., 2024). Este contaminante se libera principalmente por sectores industriales dedicados a la fabricación de pesticidas (Shu et al., 2022), fármacos (Shu et al., 2022) y tintes (Shu et al., 2022), entre otros. Su liberación genera filtración hacia el agua y los suelos, causando daños letales a los ecosistemas, principalmente a los acuáticos, tales como, inhibición de la respiración celular, disrupción endocrina, esterilidad, malformaciones hereditarias y exterminio de microorganismos del suelo, entre otras.

En los seres humanos, la exposición a este contaminante provoca igualmente diversos problemas de salud, incluyendo daños severos en el hígado, riñones, sistema nervioso y enfermedades críticas como la metahemoglobinemia, la cual impide que la sangre transporte oxígeno de manera adecuada. Por estas razones, tanto México como otros

países han considerado necesario implementar leyes y normas para controlar distintos aspectos relacionados con este contaminante.

En México, el 4-NF está clasificado como un “residuo peligroso resultado de desechos de productos químicos fuera de especificaciones o caducos”; SEMARNAT lo cataloga como un residuo con toxicidad crónica, según lo estipula la NOM-052-SEMARNAT-2005 (Ituarte, s/f). Sin embargo, no existe hasta ahora una norma nacional que regule los límites permisibles mínimos o máximos de este contaminante en cuerpos acuáticos, suelos o desechos industriales. Existen normas nacionales que establecen parámetros de seguridad, límites, tratamientos, tiempos y concentraciones para diferentes contaminantes y residuos en suelos y cuerpos de agua, por ejemplo: NOM-230-SSA1-2002 (agua para uso y consumo humano, requisitos...) (secretaría de la salud, s/f), NOM-127-SSA1-2021 (límites permisibles de la calidad del agua) (Pérez, s/f) y NOM-179-SSA1-2020 (control de la calidad del agua distribuida por los sistemas...); sin embargo, ninguna proporciona información específica sobre el 4-NF.

A nivel internacional, organizaciones como la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés, “*Environmental Protection Agency*”) no han estipulado límites específicos enfocados en la salud humana. Desde 1978, en su documento titulado “*Nitrophenols: Ambient Water Quality Criteria*”, la EPA presentó diversos estudios sobre mononitrofenoles (2-nitrofenol, 3-nitrofenol y 4-nitrofenol), dinitrofenoles (2,3-dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,5-dinitrofenol, 2,6-dinitrofenol y 2,4-dinitro-6-metilfenol) y trinitrofenoles (2,3,4-trinitrofenol, 2,3,5-trinitrofenol, 2,3,6-trinitrofenol, 2,4,5-trinitrofenol y 2,4,6-trinitrofenol), enfocados en la toxicología de la vida acuática (organismos de agua dulce y salada). Estos estudios evaluaron toxicidad aguda y crónica, efectos en plantas (principalmente algas) y residuos. Asimismo, se abordaron aspectos de toxicología en mamíferos y efectos sobre la salud humana, considerando intoxicación por ingesta de agua y alimentos, inhalación e intoxicación dérmica, entre otros. Los resultados permitieron establecer valores permisibles de ingesta en agua y alimentos marinos que contengan nitrofenoles: 10 µg/L para trinitrofenoles, 68.6 µg/L para dinitrofenoles y “sin criterios” para mononitrofenoles.

Actualmente, solo se dispone de información que ayuda a comprender los síntomas derivados de la ingestión de estos compuestos y mecanismos de protección para los usuarios. De manera paralela, se siguen realizando estudios en animales (ratas, conejos y otros roedores) para generar nueva información sobre estos contaminantes.

La eliminación eficiente, controlada y limpia del 4-NF del medio ambiente enfrenta hoy en día diversos problemas. Por ejemplo, las técnicas de tratamiento fisicoquímico, como la absorción con carbón activado (Ge, 2024), presentan obstáculos porque no logran degradar o reducir el contaminante, cumpliendo únicamente la función de transferencia de fase. Esto puede generar residuos sólidos peligrosos que requieren procesos de limpieza adicionales. De igual manera, los métodos o procesos biológicos están severamente limitados por la fitotoxicidad propia del 4-NF, que desactiva o destruye las biomasas bacterianas antes de completar la degradación (Badamasi, 2025). Por otra parte, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) representan una alternativa prometedora; sin embargo, también presentan limitaciones, como el alto consumo energético que requieren y la generación de subproductos no deseados, como catecol e hidroquinona, que pueden ser más persistentes y tóxicos que el compuesto original (Hong et al., 2025).

Dentro de los procesos de catálisis heterogénea, que son comúnmente los más utilizados y considerados los más viables para los sectores industriales, uno de los principales problemas de los catalizadores actuales es su envejecimiento químico. Esto se debe a la absorción de diferentes especies nitrogenadas en los sitios activos de los catalizadores, lo que provoca una pérdida de actividad conforme aumentan los ciclos de uso. Además, genera dos de los mayores problemas en catalizadores metálicos: la lixiviación de los metales activos hacia el efluente y el aglomeramiento de las partículas metálicas sobre los soportes utilizados en los procesos de reducción catalítica.

Últimamente, varios grupos de investigación han explorado combinaciones entre metales nobles y materiales tridimensionales que funcionan como sustratos, con el objetivo de desarrollar catalizadores para procesos de reducción catalítica heterogénea,

enfocándose principalmente en resolver los problemas mencionados anteriormente. En los últimos seis años se han reportado estudios sobre la síntesis y evaluación de catalizadores desarrollados con oro (Au) como metal catalítico, combinándolo con carbón activado (Kumar et al., 2019), polidopamina (Libo Sun et al., 2025), madera porosa (Yu et al., 2021), sílice mesoporosa (Meng Ding et al., 2023) o con otros metales para la generación de clústeres, como el níquel (Ni) (Ondrej Havelka et al., 2025). Estos trabajos emplean diversos métodos de síntesis y diferentes procesos de conjugación o adherencia de iones o nanopartículas metálicas (MNPs) sobre los sustratos mencionados.

De manera similar, se han desarrollado estudios con catalizadores sintetizados con paladio (Pd), debido a que este metal presenta mejores propiedades catalíticas en comparación con el oro, platino (Pt), plata (Ag) y cobre (Cu), aunque es el más costoso de todos los metales utilizados. Los estudios con Pd se han llevado a cabo utilizando diversos soportes, entre los que se encuentran celulosa porosa (Qianqian Yu et al., 2025), óxido de tungsteno (WO_3) (Adem Rüzgar et al., 2025), micelas poliméricas (You et al., 2021), alginato (Tummachote et al., 2024), bentonita (Daneshafroz et al., 2023), poliamida (Ko et al., 2025) y politiosemicarbazida (PTSC) (Aburabie et al., 2025), por mencionar algunos. En la Tabla 1 se presentan diferentes catalizadores sintetizados a base de oro y paladio sobre soportes tridimensionales, los cuales se emplean en procesos de reducción catalítica heterogénea de 4-NF.

Tabla 1. Tabla informativa enfocada en trabajos desarrollados recientemente sobre la síntesis de catalizadores compuestos entre nanopartículas metálicas y soportes tridimensionales, utilizados en procesos de reducción catalítica de 4-NF.

Metal (%, g, M)	Sustrato	Mecanismo de anclaje	Método de síntesis	Ciclos	K_{app} (min⁻¹)	R²	Referencia
† Au (4wt%)	Carbon Act.	NR	Deposición- precipitación homogenea	5	0.254	NR	(Kumar et al., 2019)
Au (5%)	PDA (Polidopamina)	NR	Sol Adsorción	1	0.582	NR	(Libo Sun et°al., 2025)
Au (5%)	PDA (Polidopamina)	NR	PDA reducción	1	0.516	NR	(Libo Sun et°al., 2025)
Au (5%)	PDA (Polidopamina)	NR	DA reducción	1	0.738	NR	(Libo Sun et°al., 2025)
† Pd	Celulosa porosa	Reducción ionica	NR	5	1.51	0.992	(Qianqian Yu et°al., 2025)
Pd (2%)	WO ₃	Impregnación en humedo	Solvotermal	5	NR	NR	(Adem Rüzgar et°al., 2025)
Au (1.18 wt%)	Sílice mesoporosa	NR	SIG	NR	0.40	NR	(Meng Ding et°al., 2023)
Pd	Micelas de PFC	Reducción ionica	Autoensamblaje	5	NR	NR	(You et al., 2021)
Ni-Pd		NR	Ablación laser	10	0.430	NR	(Ondrej Havelka et°al., 2025)

(5.5wt%)		en líquidos					
† Au	Sílice mesoporosa	Reducción iónica	Reducción	10	0.288	NR	(Veisi et al., 2024)
Pd (5 %mol)	Alginato	Reducción iónica	Coprecipitación química	20	1.77	NR	(Tummachote et al., 2024)
Pd	Bentonita (PVP- DBV)	NR	Coprecipitación química	5	1.608	0.9742	(Daneshafruz et al., 2023)
† Pd (6.93 wt %)	Esponja de poliamida	Silanización (Silica- APTES)	NR	15	0.378	0.993	(Ko et al., 2025)
† Pd	Poliosemicarbazid a (PTSC)	NR	Reducción sonoquímico	10	6.1x10 ⁻³	0.9489	(Aburabie et al., 2025)
Au	Madera porosa	NR	NR	8	0.152	NR	(Yu et al., 2021)
Nota: Esta es una tabla elaborada con fines de revisión bibliográfica más no de comparación entre los catalizadores, la cual se elaboró bajo los siguientes parámetros: tiempo de publicación (7 años como máximo), metales nobles utilizados (Au y Pd), soportes tridimensionales, análisis cinético pseudo primer orden, pruebas de reducción catalítica en sistemas o medios acuosos y mención o estudio sobre el efecto de lixiviación.							
Abreviaturas: NR (No reportado), † (Marcador de trabajos de mayor relevancia e interés)							
Correlación de metal (NPs) con sustratos tridimensionales para estudios de reducción y actividad catalítica de 4-NF en medios ACUOSOS							

La remediación de efluentes industriales contaminados con nitrofenoles, en especial el 4-NF, se encuentra actualmente en un punto de inflexión que requiere un cambio, debido a la creciente preocupación que genera. Como se ha detallado en las secciones anteriores, las limitaciones de las diferentes tecnologías estudiadas y aplicadas hoy en día, especialmente la ineficiencia de los procesos biológicos frente a la toxicidad, la generación de residuos secundarios en la adsorción, los altos costos de los POA, y los efectos de lixiviación y contaminación presentes en la catálisis heterogénea— obligan a replantear, analizar y desarrollar nuevas estrategias.

En este contexto, la sustentabilidad ha dejado de ser un objetivo superficial para convertirse en un requisito primordial y un fundamento científico. Esto exige que cualquier proceso de remoción cumpla con una serie de principios y condiciones, por ejemplo: que sea termodinámicamente estable, eficiente y ambientalmente neutro, es decir, que no genere residuos, sea autosustentable y no presente elevados costos de operación, entre otros. Para alcanzar este estándar, actualmente implementado, es necesario integrar la reingeniería de procesos catalíticos con los principios de la química verde.

Uno de los principales obstáculos que señala la literatura sobre procesos catalíticos para la reducción del 4-NF con metales nobles (Au, Pt y Pd) es la explicación del efecto o fenómeno de lixiviación, el cual provoca una pérdida considerable de la actividad catalítica de los materiales utilizados como catalizadores. Este aspecto es abordado por la reingeniería, que trabaja desde la ciencia de superficies, a diferencia de los métodos comúnmente utilizados para la síntesis de catalizadores con baja adherencia entre las nanopartículas y los soportes. En este contexto, la reingeniería propone la optimización de la interacción fuerte metal-soporte (SMSI) (Di Costanzo, 2022).

Este concepto es fundamental para marcar un antes y un después en el entendimiento, estudio y aplicaciones de catalizadores en procesos de catálisis heterogénea, ya que permite explicar de manera más precisa cómo la manipulación de los defectos estructurales vacancias (Luo & Wu, 2023), dopaje (Muhammad et al., 2024) e

intersticios (Zhu & Mu, 2020) y el uso adecuado de los grupos funcionales en la superficie de los materiales (Jia et al., 2021), en este caso los soportes, favorece significativamente el anclaje electrónico entre las partículas metálicas y los soportes (Jia et al., 2021).

Dicha estabilización entre los materiales mencionados constituye una solución a problemas comunes en los catalizadores, como el envejecimiento de los sitios activos y el efecto de lixiviación (leaching). Su fundamento se basa en el rediseño del catalizador; es decir, se busca que la energía de enlace entre las nanopartículas metálicas y el soporte sea mayor que las fuerzas de interacción presentes en las reacciones químicas de los procesos catalíticos heterogéneos, con el objetivo de garantizar múltiples usos consecutivos con el mismo catalizador.

La química verde se implementó con el objetivo de proporcionar un protocolo táctico y funcional que permita que los procesos de reingeniería sean lo más efectivos posible, cumpliendo con los estándares nacionales e internacionales. En los procesos de reducción catalítica de 4-NF, se destacan distintos principios o fundamentos establecidos por la química verde, los cuales están íntimamente relacionados con las técnicas de oxidación y adsorción mencionadas anteriormente:

- I. *Economía de átomos y valorización (Upcycling)*: Las técnicas comúnmente utilizadas generan, en su mayoría, una desfragmentación de las moléculas del contaminante orgánico 4-NF, dando lugar a residuos intermedios de toxicidad y valorización incierta. El segundo principio de la química verde, “Economía atómica”, establece que la vía de síntesis del 4-AF (conversión del 4-NF) debe ser limpia, con el fin de obtener un producto de la pureza deseada para procesos posteriores. Adoptar este tipo de enfoques permite no solo eliminar la carga presente del contaminante, sino también valorizar el residuo (4-AF), transformando un compuesto tóxico y persistente en un reactivo útil para el sector industrial farmacéutico.
- II. *Síntesis químicas amigables con el medio ambiente*: En comparación con los

procesos de síntesis o desarrollo de catalizadores comúnmente utilizados, el tercer principio de la química verde, “Síntesis química menos peligrosa”, establece que todo proceso o método de síntesis de cualquier compuesto o material debe llevarse a cabo bajo la premisa de no generar desechos tóxicos, ser ambientalmente amigable, sustentable, económico y reproducible, entre otros requisitos. Esto limita el uso excesivo de reactivos ácidos, poco degradables, corrosivos o inflamables.

- III. *Eficiencia energética y reducción de la energía de activación:* Mientras que los procesos de oxidación avanzada requieren un aporte externo de energía (i.e., radiación UV, ozonización o temperaturas muy altas, los catalizadores desarrollados con metales nobles permiten procesos de hidrogenación eficientes del 4-NF que ocurren de manera casi espontánea en condiciones ambientales. El sexto principio de la química verde, titulado “Disminución del consumo de energía”, fundamenta el ahorro energético mencionado, al demostrar que un material catalizador eficiente puede actuar como un agente reductor de la barrera termodinámica. Es decir, permite alcanzar velocidades de reacción elevadas sin someter la reacción ni el catalizador a condiciones extremas de temperatura o energía.
- IV. *Diseño de productos degradables:* A diferencia de otros métodos o tratamientos que únicamente fragmentan o rompen parcialmente la molécula, el décimo principio de la química verde, “Diseño para la degradación”, señala que la transformación de una especie en otra debe ser lo más eficiente posible. Esto implica que los residuos generados deben ser más biodegradables y tener un menor impacto ambiental que la sustancia inicial
- V. *Prevención y análisis en tiempo real:* La sustentabilidad se valida también en uno de los campos de la química verde, la química analítica, que se describe en el undécimo principio, “Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación”. La reingeniería del proceso incorpora técnicas de alta

tecnología, como ICP-OES, para monitorear la integridad y pureza de los materiales. Este control garantiza que el catalizador no se convierta en un contaminante adicional del residuo obtenido, asegurando que el efecto de lixiviación de los metales nobles no tenga presencia en el producto final posterior al proceso.

1.2. Planteamiento del problema

La contaminación del medio ambiente, especialmente la que se ha originado en cuerpos de agua (ríos, lagos, lagunas y océanos) por la presencia de nitrofenoles, se ha convertido en un problema ambiental grave en las últimas décadas, debido a la alta toxicidad y estabilidad química de estos compuestos, en particular del 4-nitrofenol (4-NF). La conversión catalítica del 4-NF a 4-aminofenol (4-AF) representa la solución más viable y ampliamente empleada en distintos ámbitos académicos y sectores industriales. Sin embargo, depende del uso de metales nobles como oro y platino (Au y Pt), comúnmente soportados en materiales porosos tridimensionales.

El problema crítico surge al analizar los soportes porosos empleados convencionalmente; el carbón activado es el más utilizado; sin embargo, presenta una interacción débil (fisisorción) con las nanopartículas metálicas (MNPs). Bajo las condiciones mecánicas y químicas a las que los catalizadores son sometidos constantemente durante los procesos de reducción catalítica como la agitación mecánica y la reacción con NaBH_4 , las MNPs se ven afectadas y pueden desprenderse del soporte debido a la débil unión física que presentan. Este fenómeno, conocido como lixiviación (*leaching*), provoca diversas complicaciones, entre las que destacan la pérdida de actividad catalítica tras pocos ciclos de uso, la contaminación secundaria del producto por la presencia de metales nobles y el incremento de costos al no poder recuperar los metales de manera adecuada. Asimismo, implica la necesidad de emplear procesos o técnicas adicionales para la purificación del producto en fase líquida (agua o 4-AF).

Por lo anteriormente expuesto, existe una necesidad de desarrollar catalizadores empleando soportes de origen biológico. En este sentido, se propone el uso de biocarbones (olote y sargazo), los cuales, mediante una funcionalización química específica de sus superficies, aseguren un anclaje adecuado de las MNPs al soporte carbonoso, brindando mayor estabilidad mecánica y química y, con ello, disminuyendo o eliminando el efecto de lixiviación.

1.3. Justificación

La presente investigación se fundamenta en la necesidad de determinar el efecto de lixiviación en catalizadores compuestos por MNPs soportados en materiales carbonosos, con el fin de obtener un proceso catalítico más estable y sustentable, sin perder la eficacia previamente demostrada. Todo ello se llevará a cabo bajo los siguientes ejes:

- I. *Sustentabilidad y economía circular*: El aprovechamiento de biomásas residuales, como el sargazo y el olote de maíz, para la producción de biocarbones permite transformar pasivos ambientales en materiales de alto valor agregado. Esto es particularmente relevante en el contexto nacional, donde la presencia masiva de sargazo representa una crisis ecológica y económica en las costas del Caribe mexicano (Olguin-Maciel, 2022).
- II. *Innovación en estabilidad química*: A diferencia de los métodos tradicionales de impregnación física, la implementación de APTES como agente de acoplamiento permite establecer un anclaje covalente entre el biocarbón y las nanopartículas metálicas. Esta estrategia de ingeniería de superficies es fundamental para disminuir o eliminar la lixiviación, permitiendo la recuperación y reutilización del catalizador en múltiples ciclos sin una pérdida significativa de eficiencia (Brunelli et al., 2021).
- III. *Impacto en la salud y la industria*: La conversión eficiente del 4-NF no sólo mitiga riesgos para la salud pública, sino que también genera 4-AP, un

precursor esencial en la síntesis de fármacos de alto consumo, como el paracetamol (Park et al., 2024).

- IV. Finalmente, este trabajo fortalece la línea de investigación del Instituto de Ciencias Físicas (ICF) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al aportar soluciones técnicas al problema de la estabilidad de catalizadores previamente desarrollados por el grupo de investigación.

1.4. Hipótesis

La funcionalización superficial de biocarbones derivados de sargazo y olote, mediante el agente de acoplamiento APTES, generará sitios de anclaje amino-terminales capaces de coordinar químicamente nanopartículas de oro (Au) y platino (Pt), reduciendo significativamente la lixiviación metálica hacia la fase acuosa y manteniendo una eficiencia catalítica superior al 90 % en la reducción de 4-nitrofenol, tras al menos cinco ciclos de reutilización.

1.5. Objetivos

1.5.1 General

Desarrollar y evaluar catalizadores heterogéneos de oro y platino soportados en biocarbones silanizados con APTES, analizando el efecto de la naturaleza del soporte sobre la estabilidad y la mitigación de la lixiviación durante la reducción del contaminante modelo 4-nitrofenol.

2.5.1 Específicos

- 1) Estudiar los biocarbons sintetizados a partir de sargazo y olote mediante procesos de pirólisis controlada.
- 2) Funcionalizar la superficie de los biocarbons con (3-aminopropil)triethoxysilano (APTES) para la introducción de grupos funcionales

amino (-NH₂) mediante un proceso de silanización.

- 3) Sintetizar y anclar nanopartículas de oro y platino *in situ* sobre los soportes silanizados, buscando una distribución homogénea y un tamaño de partícula lo más controlado posible.
- 4) Caracterizar fisicoquímicamente los materiales resultantes mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica (TEM/SEM), técnicas de adsorción de nitrógeno (BET) y difracción de rayos X (XRD).
- 5) Evaluar la actividad catalítica mediante el seguimiento por espectroscopía UV-Vis de la reducción de 4-nitrofenol.
- 6) Analizar la cinética del proceso de reducción catalítica mediante un modelo de pseudo-primer orden.

CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

2.1. 4-nitrofenol

Este proyecto, como ya se explicó, se basó en la determinación del efecto de lixiviación y en la comparación de la actividad catalítica por ciclos entre los catalizadores sintetizados en el laboratorio, los cuales se basan en la unión mediante funcionalización de superficies de biocarbonos y carbón activado con nanopartículas metálicas de oro y platino.

Principalmente, se estudió la naturaleza del contaminante de interés, el 4-NF. Al ser un ácido débil, con una constante de disociación ácida (pK_a) de aproximadamente 7.15, facilita la formación del ion 4-nitrofenolato en medios alcalinos, el cual presenta una transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$, dando como resultado una banda de absorción intensa a 400 nm. Esta banda también proporciona, una herramienta analítica para el estudio de la disminución de concentración y presencia del 4-NF, gracias a la ley de Beer-Lambert (Ecuación 1).

$$A = \epsilon * c * l \quad (1)$$

Donde la “ A ” simboliza la absorbancia (unidades arbitrarias), “ ϵ ” representa el coeficiente de extinción molar ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$), “ c ” indica la concentración molar ($mol.L^{-1}$) y por último, “ l ” representa la longitud del camino óptico.

2.2. Interacción molécula-nanopartícula

Para que esta molécula pueda ser transformada o degradada, necesita interactuar con alguna superficie que se encuentre catalíticamente activa, en este caso, las nanopartículas de metales nobles (Au y Pt). Dicha interacción se basa en la Teoría de Bandas, donde la proximidad de estas nanopartículas al nivel de Fermi (E_F) permite que estos nanomateriales actúen como mediadores electrónicos. La eficiencia de este contacto entre la molécula y el nanomaterial depende principalmente de la energía libre

de superficie (γ) de las MNPs. En este sentido, se busca maximizar esta energía mediante la exposición de sitios de baja coordinación, los cuales actúan como sitios activos del catalizador, favoreciendo la quimisorción del 4-NF.

2.3. Nanopartículas, sustratos y catalizadores

Las nanopartículas metálicas se sintetizan mediante el método de reducción química, caracterizado por ser un proceso rápido, eficaz, eficiente. Se utilizó oro (III) en su forma cloroáurico $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y ácido cloroplatinico ($\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$), ambos de la marca Sigma-Aldrich, como precursores iónicos. Como agente de funcionalización se empleó 3-aminopropiltietoxisilano (APTES) de Sigma-Aldrich, como reductor, borohidruro de sodio (NaBH_4) de la misma marca. También, se utilizó carbón activado de la marca HYCEL, alcohol etílico absoluto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) de la marca MEYER y biocarbonos obtenidos a partir de sargazo y olote como biomásas precursoras, proporcionadas por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

Los biocarbonos se obtienen mediante pirólisis, un proceso de descomposición térmica de la biomasa en atmósfera inerte de nitrógeno (N_2). Este proceso transforma los biopolímeros presentes en la biomasa, como celulosa, lignina y hemicelulosa, en una estructura sólida de carbono mediante un reordenamiento molecular inducido térmicamente. La síntesis se realiza en tres etapas principales, la deshidratación y pre-pirólisis, ($< 250\text{ }^\circ\text{C}$), pirólisis activa ($250\text{ }^\circ\text{C} - 500\text{ }^\circ\text{C}$) y carbonización ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$).

Se sintetizaron cuatro catalizadores distintos con el objetivo de comparar los dos biocarbonos y la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) y platino (PtNPs). Los cuales se basaron en la preparación de nanopartículas de oro sobre biocarbono de olote (AuNPs/BO), sargazo (AuNPs/BS). Asimismo, se desarrollaron nanopartículas de platino (PtNPs) sobre los mismos dos biocarbonos (PtNPs/BO) y (PtNPs/BS), constituyendo así los cuatro catalizadores que serán evaluados en los estudios de actividad catalítica y efecto de lixiviación.

2.4. Pruebas de reducción catalítica de 4-nitrofenol

Para las pruebas experimentales se utilizaron nanopartículas de paladio y platino soportadas en los biocarbones, 4-nitrofenol y NaBH_4 , todos de la marca Sigma-Aldrich. De manera indispensable, se empleó agua desionizada de la marca MEYER.

La reducción catalítica del 4-NF se siguió mediante espectroscopía UV-visible, observando los cambios en la señal en función del tiempo. Inicialmente, la señal característica del 4-NF se observó a 317 nm. Posteriormente, al añadir NaBH_4 a la solución, se produce un cambio de color, debido al cambio de pH que provoca la deprotonación del 4-NF, formando el ión 4-nitrofenolato, cuya banda de absorción característica está en 400 nm. Al añadir los diferentes catalizadores, se mide el cambio en la intensidad de esta banda hasta que desaparezca casi por completo o se aproxime a la medición de referencia, lo que indica la degradación efectiva del contaminante. Paralelamente, surge una banda de menor intensidad alrededor de 300 nm, correspondiente al producto de interés, el 4-aminofenol (4-AF). La aparición de estos cambios confirma que la reducción catalítica se ha llevado a cabo con éxito.

Cada catalizador fue sometido a tres ciclos consecutivos de reducción catalítica de 4-NF, con el fin de evaluar la actividad catalítica tras cada ciclo, la pérdida de masa del catalizador y la posible lixiviación de metales nobles, entre otros aspectos relevantes. La recuperación de los catalizadores se realiza mediante decantación del 4-AF, seguida de una serie de lavados con agua desionizada usando una centrifugadora y baño ultrasónico, procedimiento que se repite aproximadamente cinco veces por cada ciclo. Finalmente, los catalizadores se secan a 70 °C durante 60 minutos para garantizar la eliminación de residuos del contaminante en su estructura.

2.5. Análisis cinético

Empezando con los análisis cinéticos, se llevaron a cabo estudios mediante el modelo cinético de pseudo-primer orden (Ecuación 2), aplicando la ecuación de velocidad integrada (Ecuación 3) y análisis de regresión lineal a los resultados de cada ciclo de

cada catalizador. Esto permitió determinar la constante de velocidad aparente de la actividad catalítica, es decir, una medida de la rapidez con la que el 4-NF se transforma en 4-AF.

$$\ln(A_t/A_0) = -k_{app} \cdot t \quad (2)$$

Donde “ A_t ” representa los valores de la absorbancia a diferentes tiempos, por ejemplo, 1, 2 o 3 minutos después del inicio de la reacción, y “ A_0 ” representa la absorbancia inicial, es decir, antes de que comience la reducción catalítica.

$$r = -d[A]/dt = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n \quad (3)$$

Donde “[A]” simboliza la concentración del 4-NF, “[B]” la concentración de borohidruro de sodio, y “m” y “n” representan los órdenes de reacción respectivos a cada reactivo.

Una vez obtenida la constante de velocidad aparente (k_{app}), se procedió a evaluar la constante de velocidad normalizada (k_{nor}) (Ecuación 4). Esto se debe a que la constante de velocidad aparente depende de la cantidad de masa de catalizador utilizada (propiedad o parámetro extensivo). Por otra parte, la constante de velocidad normalizada no presenta esta dependencia, ya que su valor permanece constante independientemente de la masa de catalizador empleada.

$$k_{nor} = k_{app}/M \quad (4)$$

Donde la “ M ” representa la masa de catalizador utilizada en las pruebas de reducción catalítica.

Posteriormente, una vez obtenida la constante de velocidad normalizada (k_{nor}), se procedió a determinar el valor de la frecuencia de recambio (TOF, por sus siglas en inglés *Turnover Frequency*) mediante la fórmula modificada para los casos en los que se integra el modelo cinético de pseudo-primer orden (Ecuaciones 5 y 6) para cada uno de los catalizadores. El TOF se define como el número de moléculas de reactivo (en

este caso, 4-NF) que un sitio activo del catalizador puede transformar o degradar por unidad de tiempo (s^{-1}).

$$TOF = \frac{\text{Moles de producto formado}}{\text{Moles de sitios activos} \cdot \text{Tiempo}} \quad (5)$$

$$TOF = \frac{k_{app} \cdot [4-NF]_0}{[Metal]} \quad (6)$$

Donde “[4-NF]₀” simboliza la concentración inicial del contaminante y “[Metal]” representa la concentración de los sitios activos (átomos superficiales de las nanopartículas metálicas).

Hasta este punto, ya se conoce la constante de velocidad del catalizador, tanto normalizada como no normalizada con respecto a la masa, así como el número de moléculas de contaminante que cada sitio activo presente en las nanopartículas es capaz de reducir por segundo. Con esta información, se analizó cuántas moléculas de contaminante puede transformar cada sitio activo durante su vida útil, parámetro conocido como número de recambio (TON, por sus siglas en inglés *Turnover Number*). En otras palabras, el TON indica la cantidad de contaminante que un sitio activo puede transformar antes de que su actividad catalítica se agote. Para ello, fue necesario emplear la ecuación correspondiente a cada uno de los ciclos realizados (Ecuación 7) y posteriormente calcular el valor global (Ecuación 8).

$$TON = \frac{\text{Moles de producto (4-AF) totales}}{(\text{Moles de sitios activos de la NPs})} \quad (7)$$

$$TON = \sum TON_{ciclo\ 1} + TON_{ciclo\ 2} + \dots + TON_{ciclo\ "n"} \quad (8)$$

Posteriormente al análisis cinético antes descrito, se determinó el porcentaje de decaimiento (%Dto) de la actividad catalítica de los catalizadores después de cada uno de los ciclos a los que fueron sometidos (Ecuación 9). Asimismo, se determinó la constante de decaimiento (k_{decay}) mediante la ecuación de desactivación (Ecuación 10), aplicada a valores en función de las constantes de velocidad (Ecuación 11).

$$\%Dto = \left(\frac{k_{inicial} - k_{final}}{k_{inicial}} \right) * 100 \quad (9)$$

$$a(t) = a_0 * e^{-k_{decay} * t} \quad (10)$$

Donde “ $a(t)$ ” simboliza la actividad remanente en un tiempo o ciclo determinado, a_0 representa la actividad inicial en el tiempo cero y (k_{decay}) corresponde a la constante de decaimiento.

$$\ln(kt) = \ln(k_0) - k_{decay} * t \quad (11)$$

Donde “ k_t ” representa la constante de velocidad aparente (k_{app}), “ k_0 ” simboliza la constante de velocidad inicial, es decir, en el tiempo cero, y “ $-k_{decay} * t$ ” representa el efecto de la constante de decaimiento en función del tiempo de uso acumulado del catalizador.

2.6. Caracterización de catalizadores

Los catalizadores se sometieron a diferentes pruebas de caracterización, tanto antes como después de los experimentos de reducción catalítica, con el fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas iniciales y finales, y así poder compararlas. Las características físicas de las nanopartículas, como el tamaño promedio de partícula, la polidispersidad y la forma de la partícula, así como aspectos más específicos, tales como la disposición de los átomos en los planos cristalinos, los defectos cristalinos y las franjas de red (*lattice fringes*), permiten analizar, en términos generales, la estructura cristalina de las nanopartículas. Estas propiedades o características físicas se determinaron mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

De igual manera, se empleó la técnica de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), la cual permite identificar las fases cristalinas, estimar el tamaño de cristalito

mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 12) y determinar el grado de cristalinidad.

$$T = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Por otra parte, también se llevaron a cabo análisis de Brunauer–Emmett–Teller (BET, por las iniciales de los apellidos de sus autores). Esta técnica se emplea para determinar el área superficial (m^2/g), el volumen de poro y la distribución del tamaño de poro. Análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), la cual ayuda a determinar enlaces químicos presentes en los compuestos catalíticos mediante vibraciones de los mismos enlaces químicos.

Finalmente, a partir de todos los análisis realizados —incluyendo las pruebas de reducción catalítica, las caracterizaciones fisicoquímicas y los estudios cinéticos— fue posible establecer conclusiones sobre el desempeño de los catalizadores sintetizados.

CAPÍTULO III: DESARROLLO TEÓRICO EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

3.1.1. Síntesis

En la síntesis de los catalizadores, como ya se comentó en el apartado “2.3. Nanopartículas, sustratos y catalizadores”, se utilizaron diferentes reactivos como materias primas. De la marca Sigma Aldrich se empleó la sal de oro (III), ácido cloroaurico ($\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$), con una pureza de 99.99% de trazas metálicas y una dilución en ácido clorhídrico al 30 wt. %. De igual manera, se utilizó sal de platino, el ácido cloroplatinico ($\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$), con una dilución de 8 wt. %. Asimismo, como agente de silanización (funcionalización) se empleó APTES, con una pureza del 99%. Como último reactivo de Sigma-Aldrich, se utilizó borohidruro de sodio como agente reductor, con una pureza 99% en metales base. También se usó alcohol etílico absoluto de la marca MEYER, con una pureza del 99.5%. Finalmente, se utilizaron biocarbonos proporcionados por el Instituto Mexicano de Tratamiento de Aguas (IMTA).

3.1.2. Reducción catalítica

Para los experimentos de reducción catalítica se utilizó 4-nitrofenol (4-NF) como contaminante modelo, adquirido de Sigma-Aldrich con una pureza del 99 %. Adicionalmente, se empleó borohidruro de sodio (NaBH_4) de Sigma-Aldrich como agente reductor, debido a su capacidad para actuar como donador de hidruros (H^-), promoviendo la reducción selectiva del 4-NF en presencia de los catalizadores evaluados.

3.2. Síntesis de los catalizadores

3.2.1 Biocarbonos

Para la síntesis de biocarbonos a partir de olote y sargazo mediante el método de digestión pirolítica, inicialmente se obtuvieron fragmentos de biomasa de aproximadamente $2 \times 2 \times 2$ cm, los cuales se lavaron durante 24 horas bajo agitación en agua. Posteriormente, los materiales se secaron a 105 °C durante 24 horas. Una vez secos, se les añadió ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85 %, empleando una relación másica de 0.5:1 g (H_3PO_4 /biomasa seca, respectivamente), con la finalidad de someterlos a un tratamiento térmico adicional a 90 °C durante 4 horas. Posteriormente, el material se colocó en una autoclave y se sometió a un tratamiento térmico durante 2 horas a 550 °C. Tras este proceso, el material obtenido se lavó con ácido clorhídrico (HCl) y agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro ($\text{pH} = 7$). Finalmente, se secó a 105 °C durante 12 horas.

3.2.2. Funcionalización de biocarbonos

El proceso de silanización de los biocarbonos y del carbón activado se llevó a cabo utilizando APTES. Inicialmente, se pesaron 100 mg de cada material y se dispersaron en 10 mL de etanol. Posteriormente, las suspensiones se sometieron a un baño ultrasónico durante 30 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, las soluciones se colocaron en una parrilla con agitación magnética, donde se añadieron 40 μL de APTES a cada una. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 24 horas. Finalizado el proceso de silanización, se realizaron lavados sucesivos de los materiales, primero con etanol (aproximadamente tres lavados) y posteriormente con agua desionizada, con el fin de eliminar impurezas y exceso de reactivos. Los lavados se efectuaron mediante centrifugación a 3000 rpm durante 3 minutos por ciclo. Finalmente, los materiales se secaron a 70 °C durante 60 minutos.

3.2.3. Anclaje de iones metálicos

Una vez funcionalizados los carbones, se llevó a cabo la deposición de iones metálicos de oro y platino. Para ello, los materiales se dispersaron nuevamente en 10 mL de agua desionizada y se sometieron a un baño ultrasónico durante 30 minutos. Posteriormente, las suspensiones se colocaron en una parrilla con agitación magnética, donde se añadieron 47 μL de la solución precursora de oro y 120 μL de la solución precursora de platino a sus respectivos soportes. Las mezclas se mantuvieron bajo agitación durante 24 horas con el fin de favorecer un anclaje homogéneo y estable de los iones metálicos sobre la superficie de los carbones.

3.2.4. Formación de nanopartículas mediante reducción química

Para la formación de las nanopartículas metálicas, una vez finalizado el proceso de deposición de los iones metálicos sobre los soportes carbonosos, fue necesario reducir las sales metálicas. Para ello, se prepararon soluciones de NaBH_4 , utilizadas como agente reductor. En la síntesis de nanopartículas de oro se emplearon 5 mL de una solución de NaBH_4 a 0.2 M, mientras que para las nanopartículas de platino se utilizaron 5 mL de una solución de NaBH_4 a 0.26 M. Las mezclas se mantuvieron bajo agitación durante aproximadamente 30 minutos. Posteriormente, los materiales se lavaron tres veces con agua desionizada mediante centrifugación, bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. Finalmente, se secaron a 70 °C durante 60 minutos.

3.3. Pruebas catalíticas

3.3.1. Soportes carbonosos

Los carbones sin funcionalización fueron sometidos a pruebas de reducción catalítica con la finalidad de evaluar si los soportes utilizados en este proyecto presentan alguna interacción intrínseca con el contaminante, ya sea mediante actividad catalítica propia

o por la adsorción de moléculas de 4-nitrofenol (4-NF) sobre la superficie de los carbones. Estas pruebas fueron monitoreadas mediante espectroscopía UV-Visible.

3.3.2. Catalizadores

Las pruebas de reducción catalítica con los catalizadores sintetizados se llevaron a cabo en un medio líquido compuesto por agua desionizada, 4-NF, NaBH_4 y los catalizadores correspondientes. Para cada ensayo se empleó un volumen total de 40 mL, compuesto por 34 mL de agua desionizada, 4 mL de una solución de 4-NF (1 mM), 2 mL de una solución de NaBH_4 (100 mM) y 10 mg de catalizador. Las reacciones de reducción fueron monitoreadas mediante espectroscopía UV-Visible, con el propósito de obtener los datos necesarios para realizar los análisis cinéticos descritos en el apartado 2.5, “Análisis cinético”.

3.3.3. Recuperación y reutilización de catalizadores

Después de cada ciclo de reducción catalítica, fue necesario realizar un proceso de recuperación y limpieza de los catalizadores. Para ello, se utilizó una centrífuga operada a 8000 rpm durante 3 minutos. Inicialmente, se separó la fase sólida (catalizador) de la fase líquida (4-aminofenol, 4-AF) mediante filtración o utilizando micropipetas. Posteriormente, los catalizadores se sometieron a un proceso de lavado con agua desionizada mediante centrifugación, realizando entre tres y cinco ciclos de lavado. La eficacia de la limpieza se monitorea mediante espectroscopía UV-Visible. Una vez que los catalizadores estuvieron libres de residuos en la mayor medida posible, se secaron a 70 °C durante 60 minutos.

3.4. Caracterización

Los materiales fueron caracterizados mediante diversas técnicas, las cuales proporcionan información sobre diferentes propiedades, tales como la morfología, composición química, tamaño de partícula, estructura cristalina y porosidad, entre otras, tal como se describió en el apartado 2.6, “Caracterización de los catalizadores”.

En esta sección se presenta una breve descripción de los fundamentos físicos y/o químicos de cada técnica, así como de los parámetros de operación, los modelos de los equipos utilizados y otros aspectos relevantes para la caracterización de los materiales.

3.4.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Visible es una técnica que mide la intensidad de la luz absorbida por una muestra en comparación con una medición de referencia (blanco). Esta técnica estudia las transiciones electrónicas de las especies que absorben radiación electromagnética en el intervalo de 200 a 800 nm. El fenómeno de absorción ocurre cuando un fotón con una energía específica incide sobre la muestra, promoviendo un electrón desde un orbital en estado basal hacia un orbital en estado excitado. Existen diversos tipos de transiciones electrónicas; sin embargo, las más comunes corresponden a sistemas conjugados y enlaces dobles, asociados a las transiciones $\pi \rightarrow \pi$, así como aquellas que involucran pares de electrones no enlazantes, como los presentes en átomos de oxígeno o nitrógeno, denominadas transiciones $n \rightarrow \pi$. Esta técnica se fundamenta principalmente en la ley de Beer-Lambert (Ecuación 1). Asimismo, la espectroscopía UV-Visible puede emplearse para determinar la energía de banda prohibida (band gap) de materiales semiconductores mediante la relación de Tauc.

Adicionalmente, proporciona información útil para determinar la concentración de una sustancia y para monitorear, en tiempo real, la aparición, desaparición o transformación de especies químicas durante una reacción o proceso.

3.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, *por sus siglas en inglés*) es una técnica utilizada para analizar la estructura interna de los materiales. En esta técnica, un haz de electrones atraviesa la muestra y es difractado por sus planos atómicos, lo que permite obtener información detallada sobre su estructura cristalina y visualizar directamente la red cristalina del material. Para que los electrones produzcan patrones

de difracción al interactuar con el cristal, deben cumplir con los principios descritos por la ley de Bragg (Ecuación 13). Asimismo, la capacidad de distinguir detalles estructurales a escala nanométrica está relacionada con el criterio de resolución de Abbe (Ecuación 14).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (13)$$

Donde “ n ” representa el orden de difracción (1, 2, 3, ...), “ λ ” corresponde a la longitud de onda de los rayos X, “ d ” es la distancia interplanar del cristal y “ θ ” representa el ángulo de incidencia y reflexión con respecto al plano cristalino.

$$d = 0.61 \lambda / n \sin \alpha \quad (14)$$

Donde “ d ” representa la distancia mínima que puede distinguirse en una micrografía. Gracias a esta capacidad de resolución, es posible diferenciar los átomos y su ordenamiento cristalino, ya que la longitud de onda asociada a los electrones empleados es significativamente menor que las dimensiones atómicas. Por su parte, el valor 0.61 corresponde a la constante derivada del fenómeno de difracción asociado a la geometría circular de los lentes, conocida como disco de Airy, y se obtiene a partir del criterio de Rayleigh.

Esta técnica permite realizar análisis cristalográficos de alta resolución, mediante los cuales es posible identificar las fases cristalinas presentes en el material, así como sus orientaciones y planos atómicos. Asimismo, proporciona información sobre defectos cristalinos, siendo una de las pocas técnicas capaces de revelar directamente dislocaciones, fallas de apilamiento y fronteras de grano.

3.4.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, *por sus siglas en inglés*) es una técnica de absorción que permite analizar e identificar los diferentes grupos funcionales presentes en una muestra mediante la interacción de la radiación

infrarroja (IR) con los enlaces químicos. A diferencia de otras técnicas espectroscópicas, FTIR no promueve transiciones electrónicas, sino que excita los modos vibracionales de las moléculas presentes en la muestra. Para que una molécula pueda interactuar con la radiación infrarroja y absorber, debe experimentar una variación en su momento dipolar eléctrico (μ) durante la vibración. Este requisito se conoce como criterio de selección.

Desde un punto de vista físico, un enlace químico puede modelarse como un resorte que conecta dos masas (m_1 y m_2), donde la frecuencia de vibración está gobernada por la ley de Hooke (Ecuación 15). Esta relación puede adaptarse a escala molecular para describir las vibraciones de los enlaces químicos (Ecuación 16).

$$F = -kx \quad (15)$$

Donde “ F ” representa la fuerza aplicada, “ k ” corresponde a la constante elástica del resorte y “ x ” representa la deformación experimentada por este, es decir, el desplazamiento respecto a su posición de equilibrio o la diferencia entre su longitud inicial y la longitud alcanzada tras la deformación.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (16)$$

Para este caso donde se enfoca la ley de Hooke a una escala molecular, la “ ν ” representa el número de onda (cm^{-1}), “ c ” representa la constante de la luz, la “ k ” simboliza la constante de fuerza del enlace y por último “ μ ” representa la masa reducida, asumiendo lo siguiente:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (17)$$

El espectro obtenido mediante FTIR se divide principalmente en dos regiones de interés. La primera es la región de grupos funcionales ($4000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$), donde aparecen bandas de estiramiento características, bien definidas y asociadas a grupos funcionales específicos, lo que facilita su interpretación. La segunda corresponde a la

denominada región de huella dactilar (1500–400 cm⁻¹), en la que predominan vibraciones de flexión más complejas. Esta región es característica de cada compuesto y permite su identificación diferencial.

Esta técnica es especialmente útil para confirmar si una reacción química se llevó a cabo de manera exitosa, por ejemplo, mediante la desaparición o aparición de bandas asociadas a determinados grupos funcionales. Asimismo, permite diferenciar estructuras químicas, incluyendo isómeros y polimorfos, así como detectar impurezas o contaminantes en una muestra, como la presencia de agua en solventes orgánicos.

3.4.4. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización no destructiva que se basa en la dispersión coherente de rayos X por los electrones de los átomos presentes en la red cristalina de una muestra. El uso de rayos X en esta técnica se justifica porque una condición fundamental para que ocurra el fenómeno de difracción es que la longitud de onda de la radiación sea del mismo orden de magnitud que la distancia entre los objetos que la difractan. En una estructura cristalina, la separación entre planos atómicos se encuentra en la escala de los ángstroms (Å), magnitud comparable a la longitud de onda de los rayos X duros.

En la Ecuación 13 se presentó la ley de Bragg, que constituye la ecuación fundamental de esta técnica de caracterización, ya que establece la condición necesaria para que ocurra la interferencia constructiva de los rayos X difractados por los planos cristalinos. Cuando el material presenta cristales de tamaño nanométrico, los picos característicos del difractograma tienden a ensancharse. En estos casos, también se emplea la ecuación de Scherrer (Ecuación 18), la cual permite estimar el tamaño promedio de los cristalitas a partir del ancho de los picos de difracción.

$$\mathcal{T} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (18)$$

Donde “ $\mathcal{T}$ ” representa el tamaño del cristalito y “ β ” corresponde al ancho completo

del pico a la mitad de su altura máxima (*Full Width at Half Maximum*, FWHM). Esta técnica proporciona información relevante sobre los materiales analizados, incluyendo la identificación de fases cristalinas, el grado de cristalinidad, los parámetros de red y el análisis de deformaciones y esfuerzos en la estructura cristalina, entre otros aspectos.

3.4.5. Brunauer, Emmett, Teller (BET)

La técnica BET consiste en medir la cantidad de gas adsorbido, generalmente nitrógeno (N₂), sobre la superficie de un sólido a temperatura constante (77 K, correspondiente al punto de ebullición del nitrógeno líquido). Esta técnica se basa en el fenómeno de fisisorción. A diferencia de la quimisorción, donde las interacciones ocurren mediante enlaces químicos reales (covalentes, iónicos o metálicos), la fisisorción se fundamenta en fuerzas de Van der Waals, las cuales corresponden a interacciones electrostáticas débiles y reversibles. El equipo determina el volumen de gas adsorbido por el material a diferentes presiones relativas, generando curvas conocidas como isothermas de adsorción. Estas isothermas se clasifican en seis tipos de acuerdo con la IUPAC, lo que permite analizar la naturaleza de la porosidad, así como el tamaño y la distribución de los poros presentes en el material. Stephen Brunauer, Paul Emmett y Edward Teller ampliaron la teoría de Langmuir al considerar la formación de multicapa durante el proceso de adsorción, dando origen a la ecuación BET (Ecuación 19).

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad (19)$$

Donde “ P/P_0 ” representa la presión relativa del gas, V corresponde al volumen de gas adsorbido por el material, V_m representa el volumen de la monocapa, es decir, la cantidad de gas necesaria para cubrir completamente la superficie con una sola capa de moléculas adsorbidas, y C corresponde a la constante BET. Esta técnica permite determinar propiedades importantes de los materiales, tales como el área superficial específica, la distribución del tamaño de poro, el volumen de poro y el tipo de porosidad presente en la muestra.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se describen y analizan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica y de la evaluación catalítica de materiales basados en nanopartículas metálicas y biocarbones. Estos estudios se abordaron desde una perspectiva integral. En primer lugar, se confirmó la estructura cristalina y la morfología de los materiales sintetizados; posteriormente, se verificó el proceso de silanización empleado; y, finalmente, se evaluó su desempeño como catalizadores heterogéneos en la transformación catalítica de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF).

4.1. Identidad estructural

4.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La evaluación de los catalizadores sintetizados comenzó con el análisis de su integridad estructural mediante difracción de rayos X (DRX) (BRUKER D8 Advance ECO). Este análisis permitió confirmar que el método de síntesis empleado fue adecuado para obtener la fase y estructura cristalina deseadas. A continuación, se presentan los patrones de difracción obtenidos, los cuales no solo permiten identificar las fases cristalinas presentes, sino también estimar el tamaño del cristalito, parámetro estrechamente relacionado con la reactividad superficial de los materiales, aspecto que se discutirá más adelante.

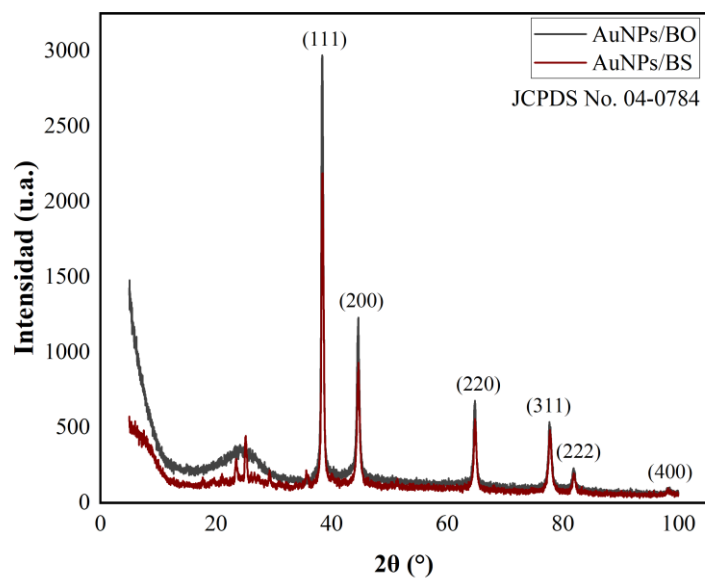


Fig. 5 Difractogramas de DRX correspondiente a los planos cristalinos característicos de los catalizadores heterogéneos con AuNPs

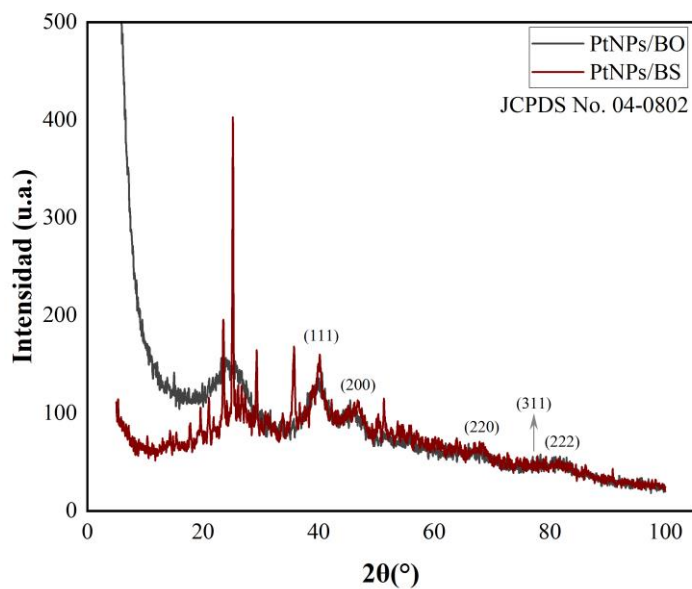


Fig. 6 Difractogramas de DRX correspondiente a los planos cristalinos característicos de los catalizadores heterogéneos con PtNPs

La caracterización estructural mediante DRX permitió corroborar la formación exitosa

de fases metálicas sobre soportes de biocarbono derivados de olote y sargazo. Tanto el oro (Au) como el platino (Pt) cristalizaron en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), perteneciente al grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Los patrones de difracción de ambos sistemas exhiben las reflexiones características asociadas a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), confirmando la pureza de las fases metálicas y la ausencia de óxidos significativos, como se observa en las figuras 5 y 6.

A pesar de la similitud estructural, se identificaron diferencias técnicas relevantes entre ambos catalizadores. En primer lugar, se observó un desplazamiento de los ángulos 2θ de los picos de difracción del platino hacia valores ligeramente superiores en comparación con los del oro. Por ejemplo, la reflexión correspondiente al plano principal (111) se localiza a 38.2° para el Au y a 39.7° para el Pt. Este fenómeno es consecuencia directa de la diferencia en los radios atómicos (Au = $1.44 \text{ \AA}$ y Pt = $1.39 \text{ \AA}$); el menor tamaño atómico del platino genera una contracción de la celda unitaria y, por ende, un desplazamiento de las señales de difracción de acuerdo con la ley de Bragg.

En segundo lugar, el análisis del ancho completo a media altura (FWHM, *por sus siglas en inglés*) reveló una distinción morfológica fundamental: los picos correspondientes a los catalizadores de platino presentan un ensanchamiento notablemente mayor que lo observado para los catalizadores de oro. De acuerdo con la ecuación de Scherrer, este ensanchamiento indica que las nanopartículas de platino poseen tamaños de cristalito significativamente menores que los del oro. Mientras que el oro presenta picos agudos e intensos asociados con cristales más grandes y altamente ordenados, el platino tiende a formar nanoclusters de menor tamaño, lo que favorece una mayor área superficial activa y, potencialmente, una mayor eficiencia en reacciones catalíticas de reducción.

Finalmente, el comportamiento de los soportes de biocarbono fue consistente en ambos sistemas, manifestándose mediante un halo amorfo en el intervalo de $20\text{--}30^\circ$ (2θ). No obstante, las muestras derivadas de sargazo presentan señales inorgánicas adicionales asociadas a su matriz salina marina, las cuales coexisten con los centros metálicos sin

interferir significativamente en el proceso de nucleación. En conjunto, estos resultados demuestran que la estrategia de funcionalización con APTES fue eficaz para anclar metales nobles sobre soportes derivados de biomasa residual, generando materiales con alta cristalinidad y una distribución homogénea de las fases metálicas.

4.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de complementar la caracterización estructural obtenida mediante DRX, se realizó un análisis por espectroscopía FTIR para identificar los grupos funcionales y los enlaces químicos presentes en la superficie de los materiales sintetizados. Este estudio permitió verificar la incorporación exitosa de los agentes de funcionalización y confirmar la adecuada modificación superficial de los catalizadores.

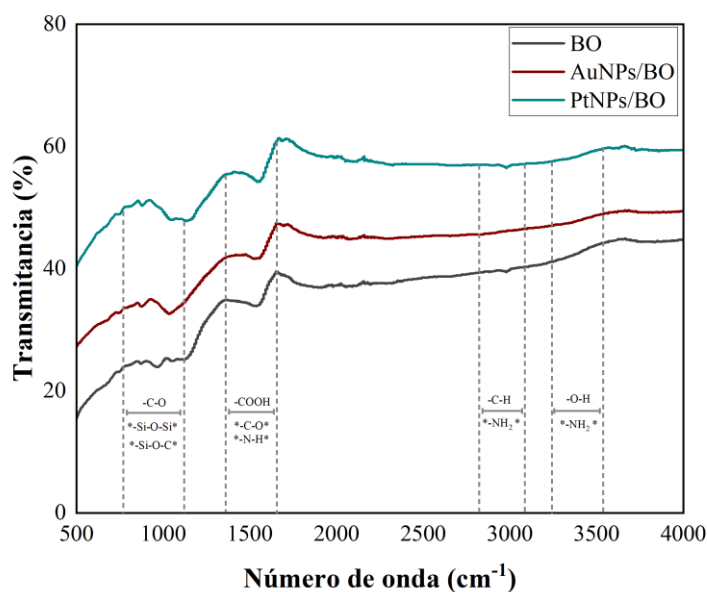


Fig. 7 Espectros de FTIR correspondientes al biocarbon de olote antes y después de la síntesis de NPs

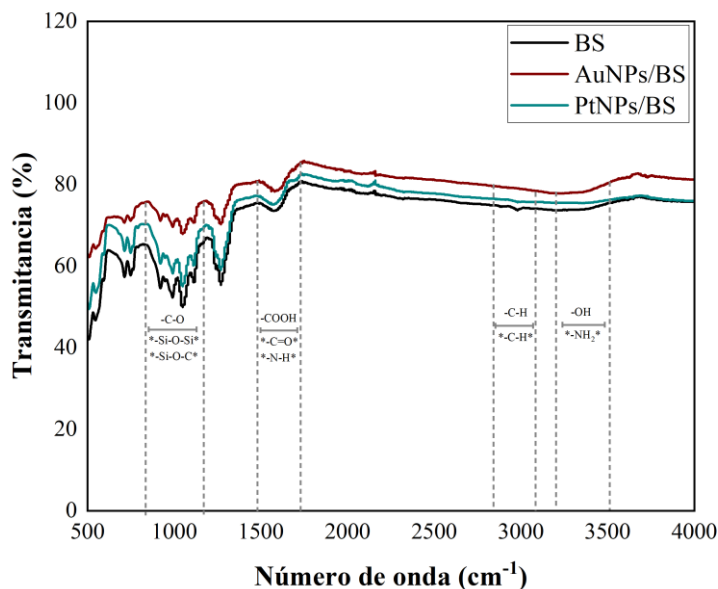


Fig. 8 Espectros de FTIR correspondientes al biocarbon de sargazo antes y después de la síntesis de NPs

En el espectro del biocarbon de olote (Fig. 7), la funcionalización se manifiesta inicialmente en la región de 3200–3600 cm^{-1} , donde se observa una banda ancha producto de la superposición del estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH) residuales de la biomasa y de las vibraciones de tensión del enlace N–H correspondientes a las aminas primarias del silano. La ligera deformación de esta banda en la muestra modificada sugiere la formación de interacciones de coordinación entre los grupos amino y las AuNPs.

Un punto crítico de análisis se encuentra en el intervalo de 1500–1750 cm^{-1} . En la muestra base, el hombro cercano a 1700 cm^{-1} se asigna al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) de ácidos carboxílicos residuales. Sin embargo, en el material funcionalizado, la señal centrada alrededor de 1600 cm^{-1} incrementa su complejidad debido a la superposición de las vibraciones del esqueleto aromático (C=C) del biocarbon con la flexión del grupo -NH_2 del APTES. Esta superposición de señales confirma la presencia de especies nitrogenadas en la superficie. Finalmente, la

formación de la red de siloxanos se evidencia por el incremento en la intensidad de la banda localizada alrededor de 1050 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento asimétrico de los enlaces Si–O–Si y Si–O–C, lo que confirma la condensación exitosa del silano sobre el soporte carbonoso.

Por otra parte, el espectro del biocarbón de sargazo (Fig. 8) presenta una mayor complejidad debido a la presencia natural de biopolímeros marinos. En la región de $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, la muestra base exhibe señales asociadas a enlaces C–O y silicatos endógenos; no obstante, tras la modificación, esta banda incrementa significativamente su intensidad, indicando que los grupos Si–O–Si del APTES refuerzan la estructura inorgánica superficial. En la región de $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ se observa una superposición entre las vibraciones de los grupos carboxilato (--COO^-) de los alginatos del sargazo y la flexión del enlace N–H de las aminas del APTES. El cambio en la intensidad y el perfil de esta banda en la muestra con AuNPs sugiere la interacción química entre el oro y los ligandos nitrogenados.

Un fenómeno particular de este material se observa en la región de $2850\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$, donde las señales de tensión C–H alifáticas, presentes en el biocarbón puro, se atenúan tras la modificación. Este efecto puede atribuirse al apantallamiento electrónico inducido por la alta densidad de AuNPs depositadas sobre la capa de APTES, así como a la posible eliminación de compuestos orgánicos superficiales durante el proceso de funcionalización. Finalmente, el desplazamiento y cambio en el perfil de la banda alrededor de 3400 cm^{-1} confirman que las interacciones originales de puente de hidrógeno del sargazo fueron modificadas por la formación de complejos Au–NH₂, consolidando la arquitectura del nanomaterial compuesto.

Tabla 2: Propiedades texturales de los diferentes catalizadores

<i>Soporte/catalizador</i>	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)	<i>V_{total}</i> (cc/g)	<i>D_p</i> (nm)
<i>BO</i>	821.7	0.654	3.184
<i>AuNPs/BO</i>	756.2	0.548	2.899
<i>PtNPs/BO</i>	677.6	0.4108	2.425
<i>BS</i>	320.3	0.3198	3.994
<i>AuNPs/BS</i>	347.6	0.334	3.845
<i>PtNPs/BS</i>	326.1	0.303	3.716

4.1.3. Propiedades superficiales de los catalizadores (BET)

Con el fin de evaluar las propiedades texturales, el desarrollo de la porosidad y la arquitectura superficial de los nanomateriales sintetizados, se realizaron ensayos de fisisorción de nitrógeno (N_2). En la Tabla 2 se resumen los parámetros cuantitativos obtenidos mediante los modelos de Brunauer–Emmett–Teller (BET) y Barrett–Joyner–Halenda (BJH), mientras que las Figuras 9 y 10 muestran las isothermas de adsorción-desorción correspondientes a la serie de biocarbón de olote (BO) y de sargazo (BS), respectivamente.

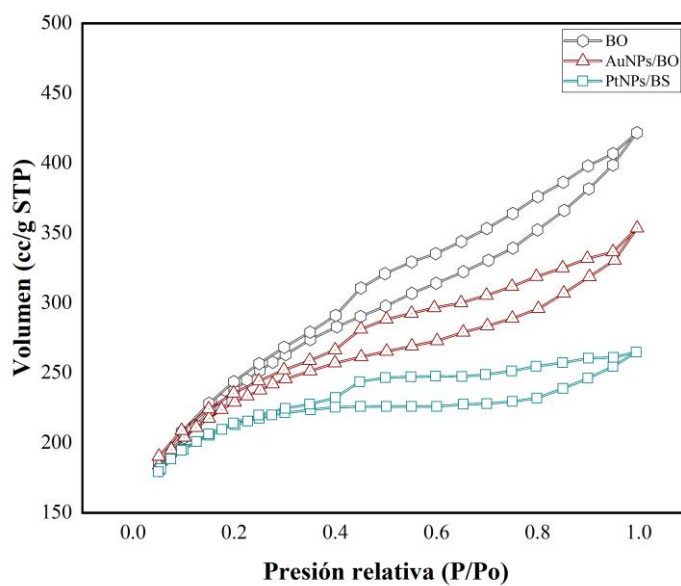


Fig. 9 Espectros de BET correspondientes al BO antes y después de la síntesis de NPs

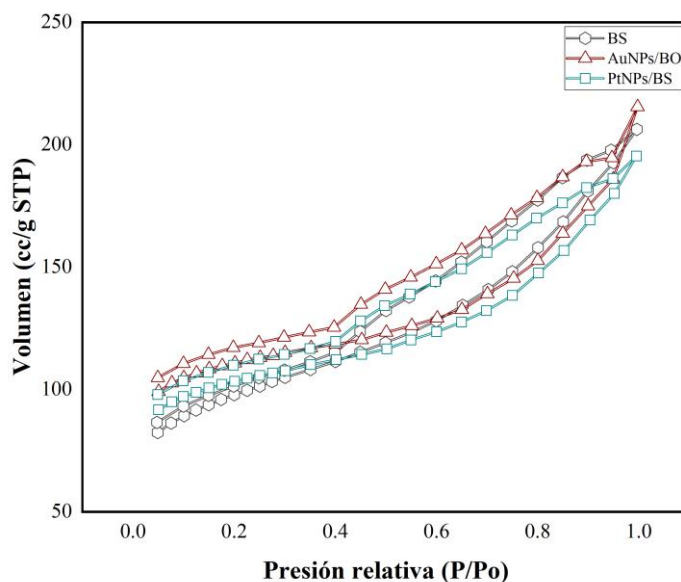


Fig. 10 Espectros de BET correspondientes al *BS* antes y después de la síntesis de NPs

A nivel cualitativo, todas las muestras analizadas de ambas series exhiben un perfil isotérmico híbrido de tipo II/IV(a), de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. La marcada adsorción inicial registrada a presiones relativas bajas ($P/P_0 < 0.1$) confirma el llenado de microporos mediante adsorción en monocapa. Posteriormente, en la región de presiones intermedias y altas ($0.4 < P/P_0 < 0.99$), las curvas presentan una pendiente ascendente continua acompañada por la apertura de un bucle de histéresis. La presencia de este bucle constituye una evidencia clara de fenómenos de condensación capilar dentro de una red de mesoporos, característica de las isothermas tipo IV(a).

Es importante destacar que el punto de apertura y cierre del bucle de histéresis ($P/P_0 \approx 0.45$) se mantiene prácticamente inalterado tras los procesos de funcionalización con el organosilano APTES y el posterior depósito de centros metálicos de oro y platino. Este comportamiento indica que la estabilidad estructural y la accesibilidad a la mesoporosidad intrínseca de los soportes carbonosos no se vieron afectadas significativamente durante las etapas de síntesis en fase húmeda.

El análisis cuantitativo revela que la naturaleza del precursor lignocelulósico influye de manera determinante en la capacidad de fisisorción de los materiales. El soporte BO presenta un área superficial específica (S_{BET}) de 821.7 m²/g y un volumen de poro de 0.6540 cm³/g, valores considerablemente superiores a los observados para el soporte BS (320.3 m²/g y 0.3198 cm³/g, respectivamente). Esta diferencia sugiere que la biomasa terrestre desarrolla una estructura porosa más eficiente que la biomasa marina, posiblemente debido a la presencia de componentes inorgánicos o al colapso parcial de cavidades durante el proceso de pirólisis del sargazo.

El hallazgo más relevante de esta caracterización radica en el efecto diferenciado que experimenta cada matriz tras la incorporación de nanopartículas metálicas.

- I. *Serie de olote (BO)*: Como se aprecia en la Fig. #, Esta serie exhibe un desplazamiento vertical descendente y sistemático en la cantidad total de gas adsorbido, siguiendo la tendencia $BO > AuNPs/BO > PtNPs/BO$. El volumen máximo de adsorción disminuye considerablemente, lo que sugiere un mecanismo de impregnación interna. Dado que el soporte presenta canales accesibles, el APTES y las nanopartículas metálicas colonizan el interior de los mesoporos, reduciendo el espacio libre disponible y estrechando los accesos. Como consecuencia, se observa una disminución del volumen de poro y del diámetro promedio de poro (D_p), alcanzando valores de hasta 2.425 nm en el catalizador con platino.
- II. *Serie de sargazo (BS)*: En contraste, la Fig. # Revela un comportamiento opuesto. El catalizador modificado con oro (AuNPs/BS) presenta un desplazamiento ascendente de la isoterma respecto al soporte puro, incrementando su área superficial hasta 347.6 m²/g. Dado que el sargazo posee una superficie inicialmente más cerrada, las AuNPs no actúan como agentes de bloqueo poroso, sino que se depositan preferentemente sobre la superficie externa del biocarbón, generando una mayor rugosidad y creando porosidad intersticial entre los agregados metálicos. Esto se traduce en una ganancia neta

del área superficial. Por el contrario, la incorporación de PtNPs favorece un efecto dominante de llenado poroso, disminuyendo nuevamente los parámetros texturales de la matriz marina.

En conjunto, los datos de fisisorción demuestran que ambos sistemas conservan diámetros promedio de poro dentro del intervalo mesoporoso (2–50 nm), lo que favorece una transferencia de masa eficiente durante las aplicaciones catalíticas.

Con el propósito de correlacionar los parámetros texturales obtenidos mediante el análisis BET con la arquitectura física de los materiales, se realizó un estudio morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La Fig. 11 [A) y B)] muestra la morfología del biocarbón de sargazo (BS), mientras que la Fig. 12 [A) y B)] presenta la estructura del biocarbón de olote de maíz (BO), ambas adquiridas a magnificaciones de 100× y 250×.

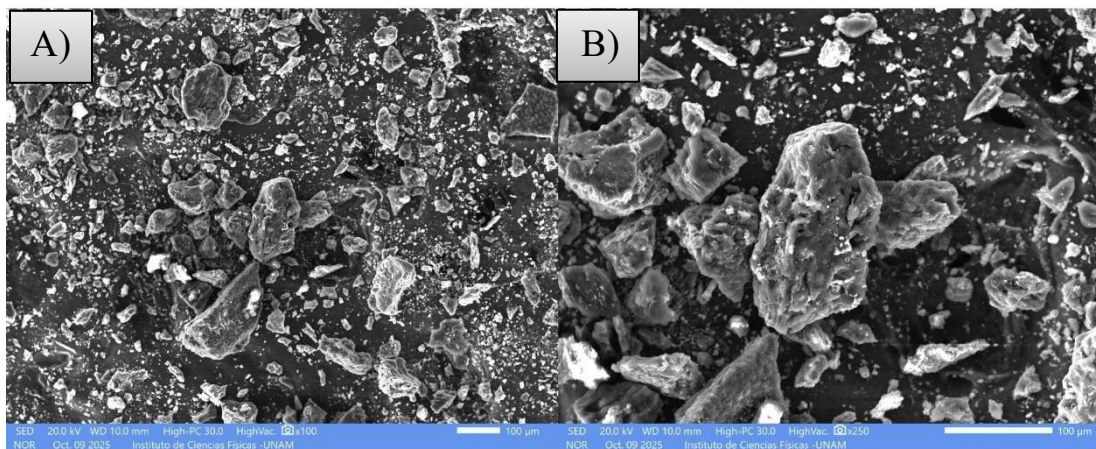


Fig. 11 Micrografías correspondientes al BO puro

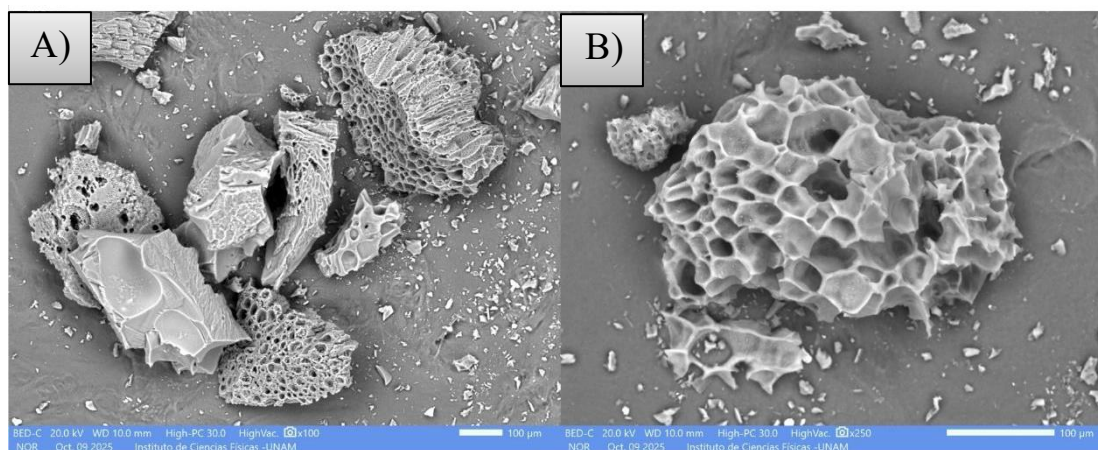


Fig. 12 Micrografías correspondientes al BS puro

Las micrografías electrónicas correspondientes al biocarbón de olote puro (BO) “Fig. 11” revelan una topografía predominantemente compacta y heterogénea. A baja resolución (Fig. A), la muestra está compuesta por un lecho polidisperso de partículas y aglomerados irregulares. Al incrementar la magnificación (Fig. B), se confirma una morfología de bloques densos y estructuras laminares con superficies lisas y hojuelas de aspecto vítreo, que exhiben líneas de fractura expuestas, evidenciando la fragilidad mecánica inducida por el tratamiento térmico de pirólisis. Asimismo, se confirma la ausencia de canales tubulares macroscópicos o estructuras porosas abiertas visibles a esta escala.

A pesar de esta apariencia compacta observada por SEM, el análisis de fisisorción de nitrógeno mediante el modelo BET asigna al BO puro el área superficial más elevada del estudio, con un valor de $821.7 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen total de poro de $0.654 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esta aparente contradicción puede explicarse por la presencia de una elevada densidad de microporosidad intrínseca distribuida homogéneamente en el interior de los bloques carbonosos. Dicha microporosidad es invisible a las magnificaciones convencionales de SEM, pero es detectada mediante técnicas de adsorción de nitrógeno.

Tras la incorporación de nanopartículas metálicas, los parámetros texturales experimentan una disminución significativa. Con la adición de AuNPs, el área superficial disminuye a $756.2 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen de poro a $0.548 \text{ cm}^3/\text{g}$. Por su parte,

la incorporación de PtNPs genera un efecto aún más pronunciado, reduciendo el área superficial hasta 677.6 m²/g y el volumen de poro a 0.4108 cm³/g. Esta reducción en el área superficial específica (S_{BET}), el volumen total de poro (V_{total}) y el diámetro promedio de poro (D_p) sugiere un mecanismo de confinamiento y bloqueo parcial de la red microporosa interna. Como consecuencia, las nanopartículas quedan ancladas en cavidades estrechas, favoreciendo su estabilidad y reduciendo fenómenos de lixiviación durante los ciclos de reutilización catalítica.

En contraste, las micrografías del biocarbón de sargazo puro (BS) “Fig. 12” exhiben una microarquitectura altamente organizada y porosa. A baja resolución (Fig. A), se observan fragmentos discretos con cavidades expuestas. A mayor magnificación (Fig. B), se aprecia claramente una morfología abierta compuesta por cavidades interconectadas que recuerdan la geometría de una esponja natural o un panal de abejas. Estas estructuras corresponden a la preservación parcial de los tejidos celulares del alga marina tras el proceso de pirólisis.

Curiosamente, a pesar de esta estructura porosa observable mediante SEM, el análisis BET reporta para el BS puro un área superficial de 320.3 m²/g y un volumen de poro de 0.3198 cm³/g, valores 61 % y 51 % menores que los del biocarbón de olote, respectivamente. Esto sugiere que, aunque el sargazo presenta macrocavidades visibles, posee una baja densidad de microporos internos, limitando el área efectiva disponible para la adsorción a escala molecular.

Al evaluar la funcionalización metálica sobre esta matriz, el análisis BET revela un comportamiento opuesto al observado en el olote. Para el sistema AuNPs/BS, el área superficial aumenta hasta 347.6 m²/g y el volumen de poro alcanza 0.334 cm³/g. De manera similar, el sistema PtNPs/BS presenta un incremento moderado del área superficial hasta 326.1 m²/g. Estos resultados sugieren que las nanopartículas metálicas pueden generar rugosidad adicional y porosidad intersticial en la superficie externa del biocarbón, incrementando ligeramente sus propiedades texturales.

4.1.4 Morfología y estructura atómica (TEM)

Con el fin de corroborar visualmente los resultados obtenidos mediante DRX, FTIR y los análisis BET y SEM, se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Esta técnica proporciona evidencia directa sobre la morfología, el tamaño, la distribución y la estructura de los catalizadores a escala nanométrica. Las micrografías presentadas a continuación permiten validar la homogeneidad de los materiales sintetizados y la adecuada dispersión de las nanopartículas metálicas sobre los soportes carbonosos.

4.1.4.1. Antes de pruebas catalíticas

4.1.4.1.1. AuNPs/BO

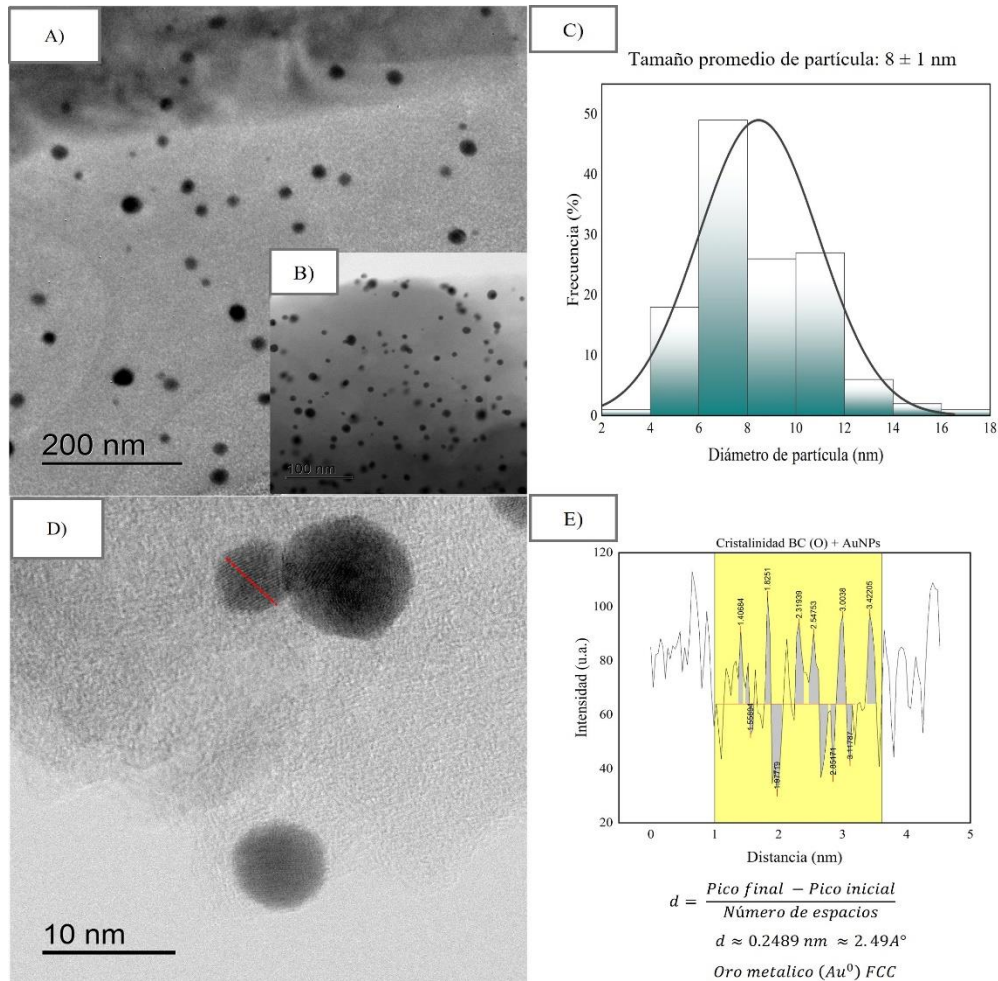


Fig. 13 Micrografías TEM correspondientes a la síntesis del catalizador AuNPs/BO

Las micrografías a baja y mediana magnificación [Figura 13, A) y B)] evidencian la incorporación exitosa de las AuNPs sobre el soporte carbonoso derivado de olote de maíz. Las nanoesferas metálicas se observan como estructuras circulares densas y bien definidas. En contraste con la morfología del biocarbón de sargazo, la matriz del biocarbón de olote presenta cuerpos más robustos, densos y compactos, visibles como zonas grises de mayor espesor óptico en el fondo de las imágenes, corroborando la morfología de bloques macizos identificada previamente mediante SEM.

El análisis estadístico del diámetro de los dominios metálicos (histograma de la Fig. C) revela una distribución polidispersa con un tamaño promedio de partícula de 8 ± 2 nm. Este diámetro ligeramente mayor y la desviación estándar observada sugieren que el atrapamiento del precursor metálico ocurre en entornos locales heterogéneos. Este comportamiento se correlaciona con los resultados obtenidos por fisisorción de nitrógeno (BET), ya que la infiltración del metal en la red microporosa del biocarbón de olote genera restricciones difusivas durante la reducción química, dando lugar a una cinética de crecimiento menos homogénea y al confinamiento de las nanopartículas dentro de las cavidades del soporte.

A alta resolución (Fig. D), se confirma el carácter cristalino de las nanoesferas mediante la observación de franjas de red cristalina (*lattice fringes*) continuas y ordenadas. El análisis espectral de intensidad lineal (recuadro E) permitió determinar las distancias interplanares a partir del espaciado periódico entre los máximos de intensidad. El valor experimental obtenido fue de $d \approx 0.2409$ nm (2.41 Å), en excelente concordancia con el plano cristalográfico (111) de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) característica del oro metálico en estado de oxidación cero (Au^0).

4.1.4.1.2. AuNPs/BS

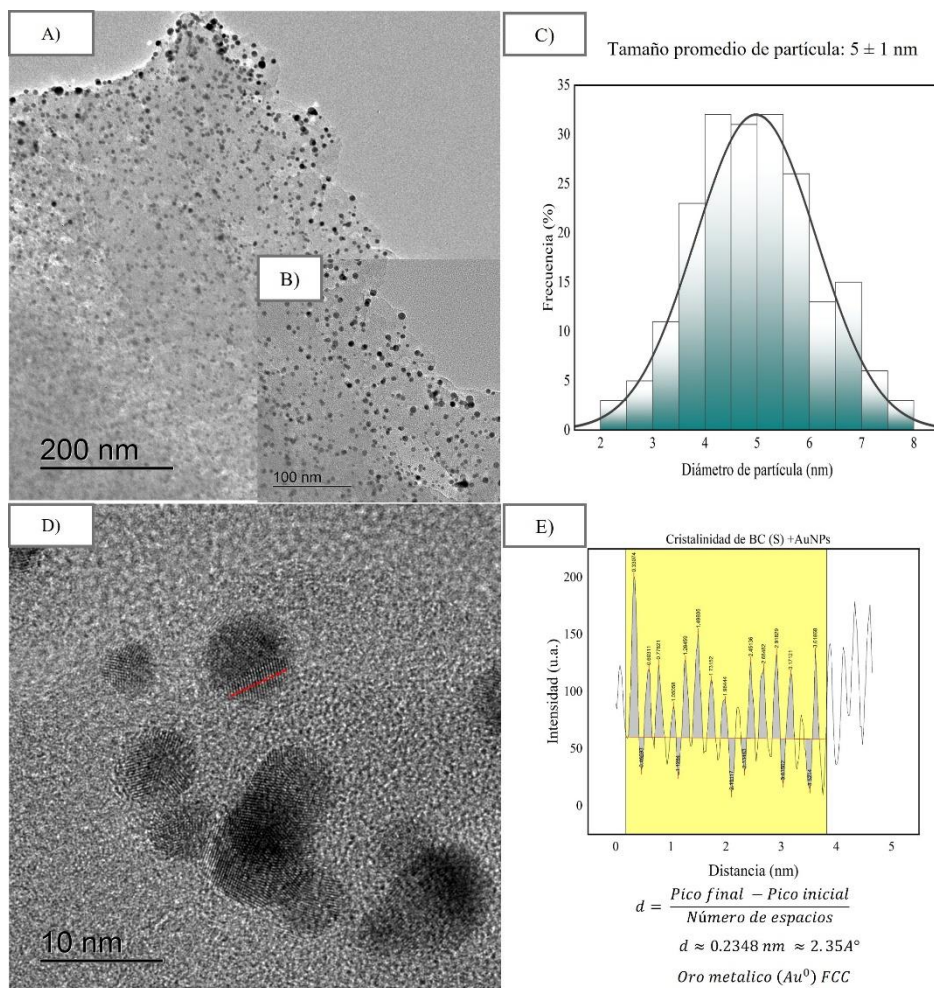


Fig. 14 Micrografías TEM correspondientes a la síntesis del catalizador AuNPs/BS

Las micrografías a baja y mediana resolución [Figura 14, A) y B)] confirman el éxito del método de síntesis para la decoración de la biomasa marina. Se observa una elevada densidad de nanopartículas de oro, visibles como esferas oscuras de alto contraste electrodenso, distribuidas homogéneamente sobre las paredes y bordes de la estructura porosa del biocarbón de sargazo. Un aspecto relevante revelado en las Figuras A y B es la ausencia casi total de aglomerados masivos o clústeres sobredimensionados en el estado fresco, lo que sugiere que los grupos funcionales nativos de la biomasa actúan eficientemente como agentes de pasivación y direccionamiento durante la nucleación.

El análisis estadístico del tamaño de partícula (histograma de la Fig. C) exhibe una distribución aproximadamente gaussiana, característica de un sistema relativamente monodisperso. El tamaño promedio de partícula determinado fue de 5 ± 1 nm. Este tamaño nanométrico confiere al sistema una elevada área superficial metálica específica, en concordancia con el incremento de área superficial previamente registrado mediante el análisis BET. En este contexto, la nucleación exofítica de las AuNPs genera una rugosidad adicional sobre la superficie del biocarbón, favoreciendo el desarrollo de nuevas interfaces activas.

Al incrementar la magnificación en el régimen de alta resolución (Fig. D), se observa claramente la morfología cuasi-esférica de las AuNPs individuales, así como la presencia de franjas de red cristalina (lattice fringes), evidenciando el carácter altamente cristalino de las nanopartículas.

Con el fin de identificar la fase cristalina, se realizó un perfil de intensidad lineal perpendicular a los planos atómicos (gráfica de espaciado interplanar en la Fig. E). El análisis permitió determinar un espaciado interplanar promedio de $d \approx 0.2348$ nm (2.35 Å). Este valor se encuentra en excelente concordancia con la distancia interplanar correspondiente al plano cristalográfico (111) de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) del oro metálico en estado de oxidación cero (Au^0).

4.1.4.2. Después de pruebas catalíticas

4.1.4.2.1. AuNPs/BO

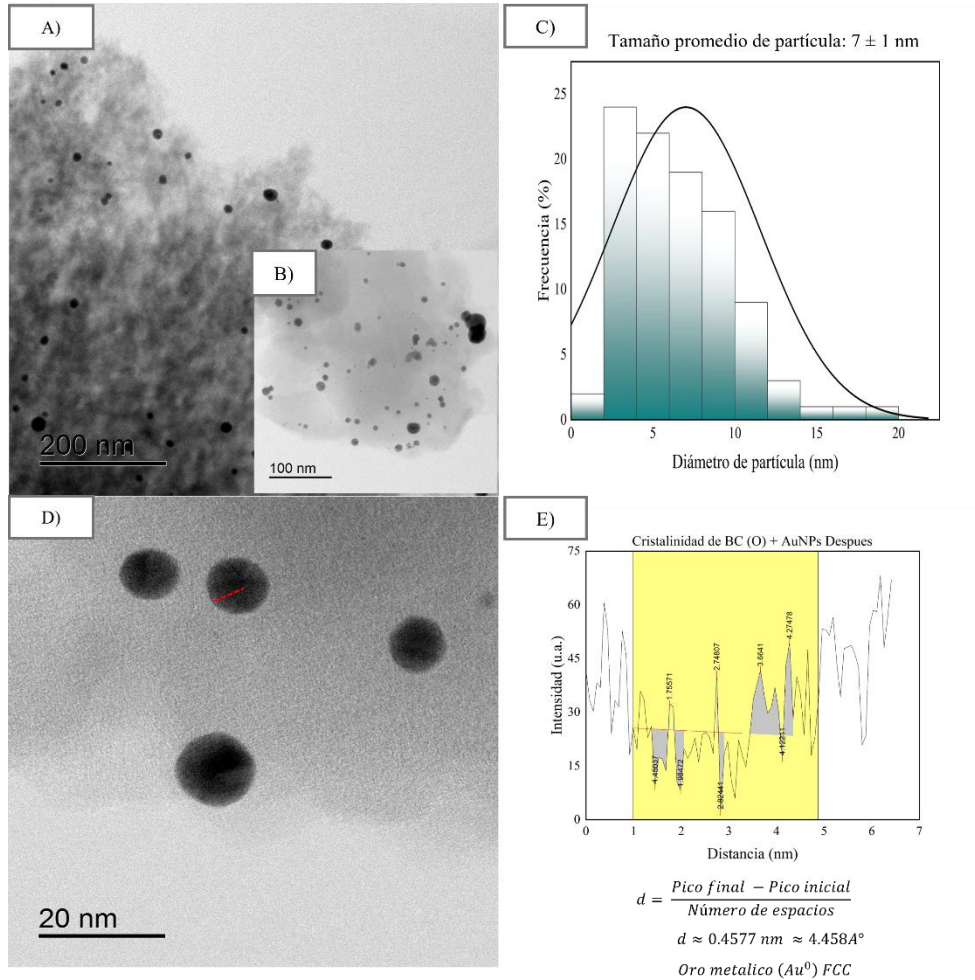


Fig. 15 Micrografías TEM correspondientes a la síntesis del catalizador AuNPs/BO postcatálisis

Las micrografías a baja y mediana resolución del catalizador gastado [Figura 15, A) y B)] revelan que la arquitectura del compuesto experimentó cambios mínimos tras el proceso catalítico. Se observa que las nanopartículas de oro (esferas electrodensas) conservan una distribución homogénea y altamente dispersa sobre el soporte de biocarbón, el cual mantiene su morfología característica de bloques densos y compactos. Un hallazgo de gran relevancia es la ausencia de fenómenos severos de coalescencia o sinterización, lo que indica la preservación de la individualidad de los sitios activos metálicos.

Esta notable estabilidad morfológica se corrobora cuantitativamente mediante el análisis estadístico del diámetro de partícula (histograma de la Fig. C), el cual revela un tamaño promedio post-catálisis de 7 ± 1 nm. Al comparar este valor con el correspondiente al catalizador fresco, se observa que las dimensiones nanométricas permanecieron estadísticamente inalteradas dentro del margen de desviación estándar.

Este comportamiento respalda la hipótesis de confinamiento e incrustación endotópica propuesta a partir de los análisis de fisisorción BET. Dado que las AuNPs se encuentran alojadas dentro de la red microporosa del biocarbón de olote, la matriz carbonosa actúa como una barrera física que restringe la migración superficial y la lixiviación (*leaching*) de las partículas durante la operación catalítica. Este efecto explica la elevada estabilidad y la mínima desactivación observada a lo largo de los ciclos de reutilización.

La caracterización a escala atómica mediante HR-TEM (Fig. D) demuestra que los dominios individuales de oro conservan su morfología cuasi-esférica y presentan franjas de red cristalina claramente definidas, confirmando que el proceso de reacción no indujo la amorfización del metal noble.

El perfil lineal de intensidad estructural (recuadro E) reporta una distancia interplanar promedio de $d \approx 0.4577$ nm ($4.58 \text{ \AA}$). Este espaciado puede asociarse a una periodicidad equivalente al doble de la distancia interplanar del plano cristalográfico (111) del oro metálico con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) ($2 \times 2.29 \text{ \AA} \approx 4.58 \text{ \AA}$), lo que sugiere la preservación de la simetría cristalina y del estado de oxidación cero (Au^0) del catalizador recuperado.

4.1.4.2.2. AuNPs/BS

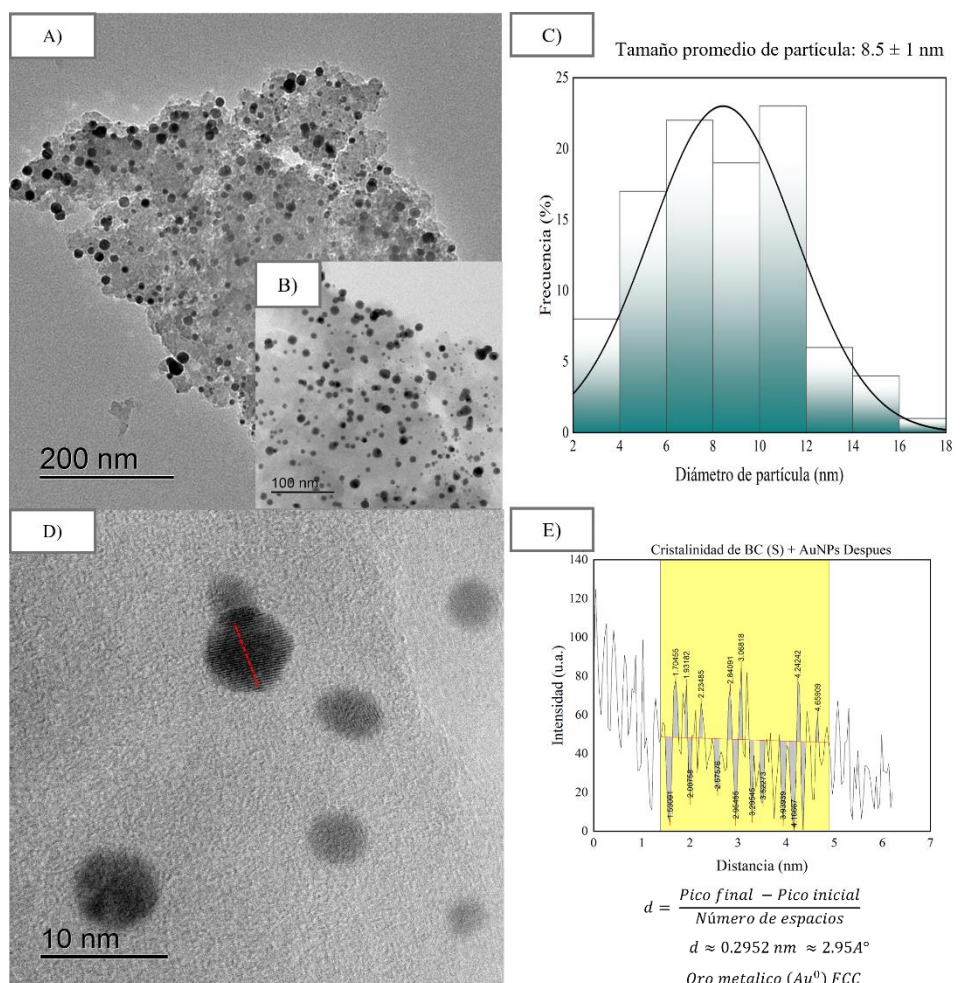


Fig. 16 Micrografías TEM correspondientes a la síntesis del catalizador AuNPs/BS postcatálisis

A diferencia de la notable estabilidad estructural de la matriz de olote, las micrografías a baja y mediana magnificación del sargazo post-catálisis [Figura 16, A) y B)] revelan una alteración significativa en la distribución espacial de la fase metálica. Se observa con claridad la formación de aglomerados y clústeres de oro de mayor tamaño (zonas oscuras de alta densidad electrónica distribuidas irregularmente), lo que indica la pérdida de la monodispersión característica del material fresco.

Este fenómeno de degradación física se confirma mediante el análisis estadístico del diámetro de partícula (histograma de la Fig. C), donde el tamaño promedio se

incrementó hasta 8.5 ± 1 nm. Este aumento en el diámetro promedio de las AuNPs constituye una evidencia directa de procesos de sinterización inducidos por migración superficial.

Como se dedujo a partir de los análisis morfológicos por SEM y de fisisorción BET, el biocarbón de sargazo posee una estructura porosa abierta, tipo esponja, que carece de una red densa de microporos internos capaz de confinar mecánicamente a las nanopartículas. Al encontrarse depositadas mediante un mecanismo predominantemente exofítico, es decir, sobre la superficie externa de las paredes carbonosas, las AuNPs quedan más expuestas a la cizalla hidrodinámica del reactor y a los procesos de lavado entre ciclos catalíticos.

La elevada energía superficial de las nanopartículas frescas (~ 5 nm) favorece su migración y coalescencia hacia partículas de mayor tamaño (~ 8.5 nm), con el fin de minimizar la energía libre del sistema. Como consecuencia, se produce una reducción del área superficial metálica activa expuesta, lo que puede contribuir a la disminución del desempeño catalítico y la estabilidad del material durante su reutilización.

4.1.4. Evaluación catalítica: reducción de 4-nitrofenol

Finalmente, integrando el conocimiento derivado de la caracterización estructural, química y morfológica, se procedió a evaluar el desempeño de los materiales en la reacción modelo de reducción catalítica de 4-nitrofenol (4-NF) a 4-aminofenol (4-AF).

Como se muestra en las Figuras 17, 18, 19 y 20, los cuatro catalizadores fueron sometidos a tres ciclos consecutivos de reducción catalítica. El progreso de la reacción fue monitoreado mediante espectroscopía UV-visible, lo que permitió realizar el análisis cinético de cada catalizador en cada ciclo y determinar sus parámetros catalíticos, así como su estabilidad y capacidad de reutilización.

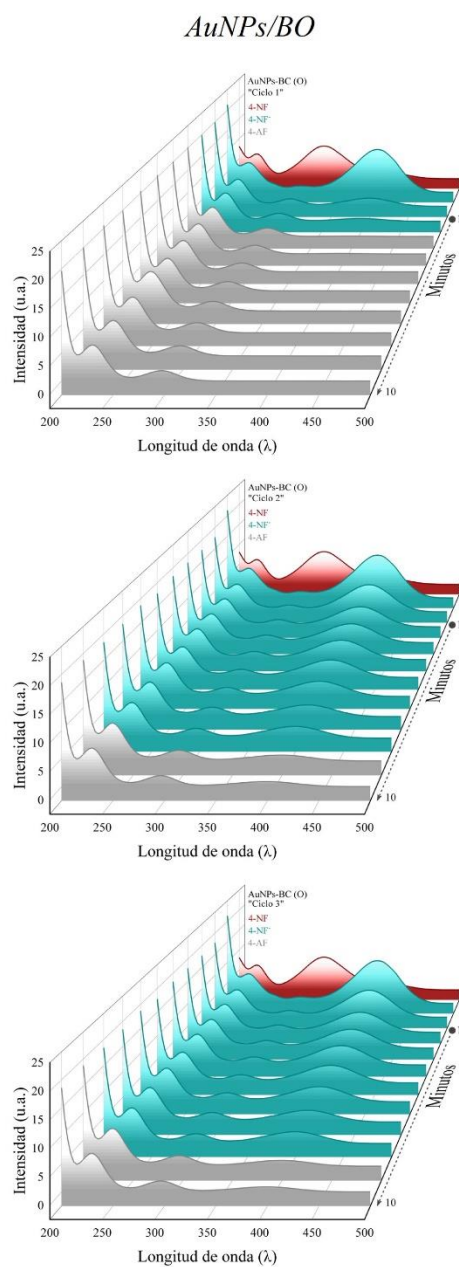
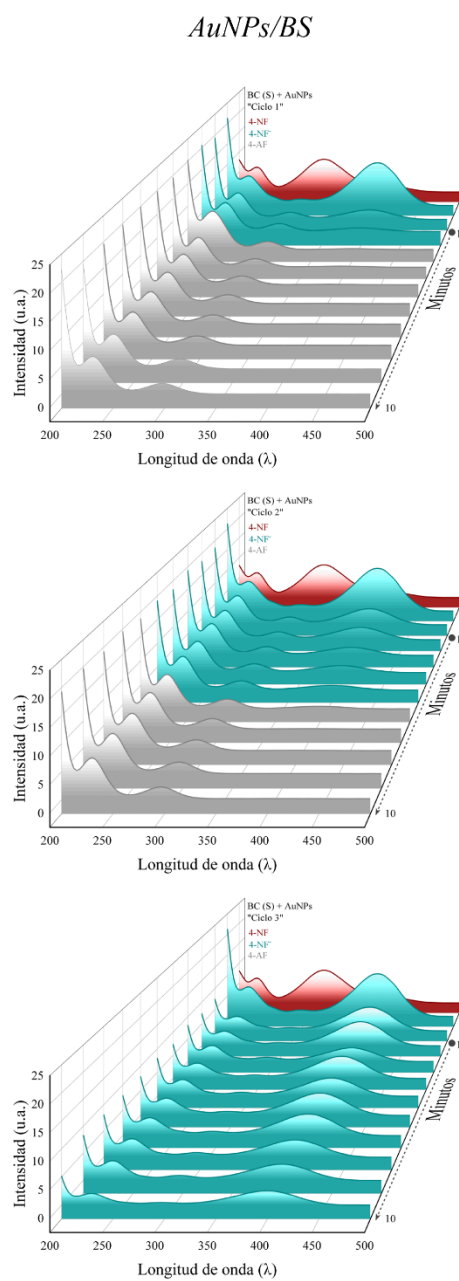


Fig. 17 Espectros de absorbanza UV-vis, correspondiente a los ciclos de reducción catalítica del catalizador AuNPs-BC (O)

Fig. 18 Espectros de absorción UV-vis, correspondiente a los ciclos de reducción catalítica del catalizador AuNPs/BS



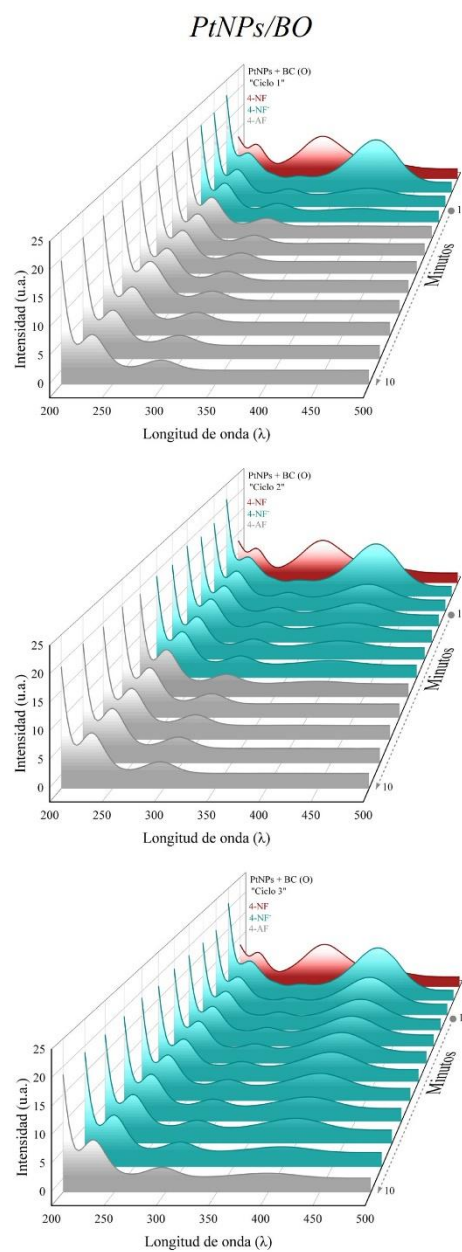


Fig. 19 Espectros de absorción UV-vis, correspondiente a los ciclos de reducción catalítica del catalizador PtNPs/BO

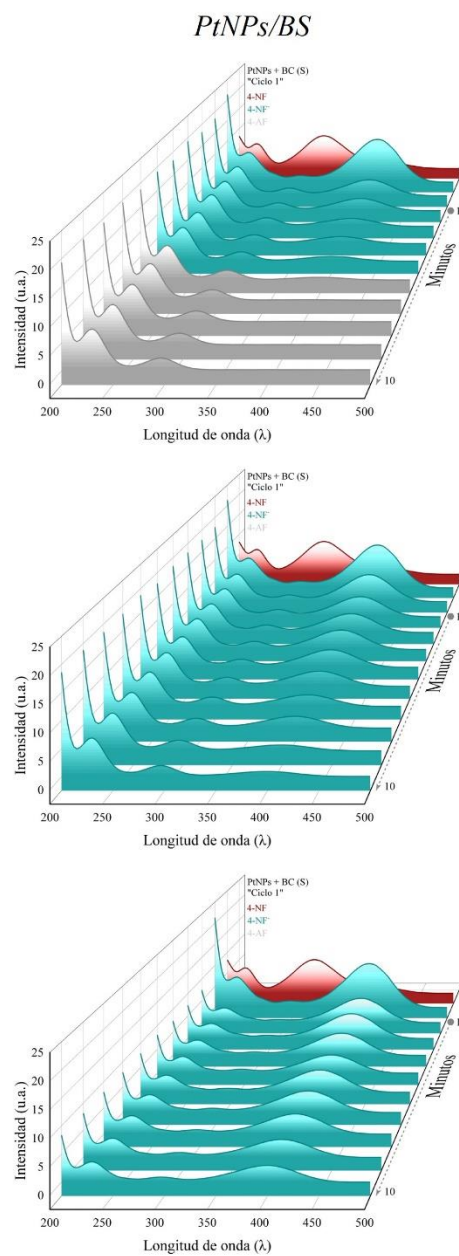


Fig. 20 Espectros de absorbanca UV-vis, correspondiente a los ciclos de reducci3n catal3tica del catalizador PtNPs/BS

Tabla 3: Par3metros cin3ticos del catalizador AuNPs/BO

Par3metro	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
cin3tico/estructural			

Constante aparente (k_{app}, min⁻¹)	1.0664	0.2314	0.2393
Coefficiente de ajuste (R^2)	0.975	0.971	0.974
Constante normalizada (k_{nor}, min⁻¹ g⁻¹)	106.64	23.14	23.93
Dispersión metálica (%D, %)	13.75	13.75	13.75
TON (al minuto 1)	93.00	43.30	41.06
TOF (s⁻¹, al minuto 1)	1.55	0.72	0.68
Remoción total a los 10 min (%)	99.56	91.2	91.85

El análisis de reutilización del catalizador fresco (Ciclo 1) “Tabla 3” del compuesto AuNPs/BO reveló una elevada actividad catalítica, con una constante cinética aparente (k_{app}) de 1.0664 min⁻¹ y un TOF inicial de 1.55 s⁻¹. Este elevado rendimiento cinético se asocia directamente con la excelente dispersión de las AuNPs sobre la matriz lignocelulósica del olote, la cual maximiza la exposición de los sitios activos de oro. Al avanzar al Ciclo 2, se observó un marcado decaimiento cinético del 77.56 %, alcanzando un valor de k_{app} =0.2314 min⁻¹. Este comportamiento puede atribuirse al envenenamiento o bloqueo parcial de la superficie metálica debido a la adsorción del producto de reacción (4-aminofenol) y de subproductos derivados del borohidruro, así como a posibles pérdidas físicas del soporte durante los procesos de centrifugación entre ciclos.

No obstante, el hallazgo más significativo radica en la comparación entre los Ciclos 2 y 3, donde las constantes de velocidad y las frecuencias de recambio molecular (TOF) permanecieron prácticamente inalteradas. Este fenómeno sugiere la estabilización estructural y funcional del compuesto durante la reutilización. A nivel macroscópico,

la robustez del soporte de olote quedó evidenciada por un decaimiento de remoción final de apenas 7.74 % tras tres ciclos de operación, manteniendo una eficiencia de remoción superior al 91.85 %. Estos resultados confirman que la matriz de olote previene eficazmente la lixiviación del metal y favorece un comportamiento catalítico estable y altamente reutilizable.

Tabla 4: Parámetros cinéticos del catalizador AuNPs/BS

Parámetro cinético/estructural	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Constante aparente (k_{app}, min⁻¹)	0.9329	0.4788	0.1345
Coefficiente de ajuste (R^2)	0.978	0.978	0.972
Constante normalizada (k_{nor}, min⁻¹ g⁻¹)	93.29	47.88	13.45
Dispersión metálica (%D, %)	13.75	13.75	13.75
TON (al minuto 1)	88.87	71.61	53.31
TOF (s⁻¹, al minuto 1)	1.48	1.19	0.89
Remoción total a los 10 min (%)	98.81	97.71	75.74

El compósito AuNPs/BS “Tabla 4” demostró una notable actividad catalítica en su estado fresco, alcanzando una constante aparente (k_{app}) de 0.9329 min⁻¹, un TOF de 1.48 s⁻¹ y una remoción casi total del contaminante a los 10 minutos (98.81 %). Durante el segundo ciclo, este material exhibió una resistencia inicial a la desactivación superior a la observada para el olote, reteniendo una k_{app} de 0.4788 min⁻¹, lo que representa un decaimiento moderado de la velocidad de reacción del 48.67 %. Sin embargo, a diferencia del soporte lignocelulósico, el sargazo mostró un perfil de desactivación

progresivo y continuo al ingresar al Ciclo 3, donde la constante cinética disminuyó hasta 0.1345 min^{-1} , acumulando un decaimiento global de velocidad del 85.58 %. De manera similar, los valores de TOF y TON disminuyeron gradualmente a lo largo de los ciclos de reutilización.

Este desgaste progresivo impactó significativamente la eficiencia macroscópica del sistema durante la tercera corrida, provocando que la remoción final a los 10 minutos disminuyera de 98.81 % a 75.74 %, equivalente a una pérdida neta del 23.35 % en la capacidad de remoción. Considerando la naturaleza de la biomasa marina, esta tendencia podría atribuirse al elevado contenido intrínseco de cenizas y especies inorgánicas, como sales y sulfatos nativos presentes en el sargazo. La migración o lixiviación de estas especies al medio acuoso podría favorecer procesos de envenenamiento e incrustación sobre las AuNPs, bloqueando parcialmente los sitios activos de transferencia electrónica. Asimismo, estos resultados sugieren una menor fuerza de anclaje entre los grupos funcionales del sargazo y las nanopartículas metálicas, facilitando su aglomeración bajo el estrés físico asociado a los ciclos de lavado y centrifugación.

Tabla 5: Parámetros cinéticos del catalizador PtNPs/BO

Parámetro	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
cinético/estructural			
Constante aparente (k_{app}, min^{-1})	1.1354	0.4851	0.2185
Coefficiente de ajuste (R^2)	0.963	0.976	0.957
Constante normalizada (k_{nor}, $\text{min}^{-1} \text{ g}^{-1}$)	113.54	48.51	21.85
Dispersión metálica (%D, %)	22	22	22
TON	57.97	45.15	28.23

(al minuto 1)			
TOF	0.97	0.75	0.47
(s⁻¹, al minuto 1)			
Remoción total a los 10 min	99.65	97.72	91.40
(%)			

Como se aprecia en la Tabla 5, el catalizador PtNPs/BO en su estado fresco (Ciclo 1) exhibió una actividad catalítica sobresaliente, alcanzando una constante aparente de velocidad (k_{app}) de 1.1354 min^{-1} y logrando una remoción prácticamente total del contaminante (99.65 %) a los 10 minutos de reacción. Esta elevada velocidad inicial se atribuye a las características estructurales del metal; al presentar un tamaño promedio de nanopartícula cercano a 5 nm, la dispersión metálica teórica alcanza aproximadamente el 22.00 %. Esta condición geométrica incrementa significativamente la densidad de átomos de platino expuestos en la superficie del biocarbón, aumentando el número de sitios activos disponibles para la adsorción simultánea de iones borohidruro y nitrofenolato.

Durante las etapas de reutilización, el sistema experimentó una desactivación gradual. En el Ciclo 2, la constante aparente disminuyó a 0.4851 min^{-1} , lo que representa un decaimiento cinético del 57.27 %. Para el Ciclo 3, la velocidad global se redujo a 0.2185 min^{-1} , acumulando una pérdida total del 80.75 % respecto a la corrida inicial. De manera consistente, la frecuencia de recambio (TOF) durante el primer minuto disminuyó de 0.97 s^{-1} a 0.47 s^{-1} .

Este comportamiento es característico de nanopartículas de platino con tamaños inferiores a 10 nm y elevada energía superficial, y puede atribuirse principalmente a dos fenómenos. En primer lugar, la sinterización o crecimiento de grano, donde la elevada energía superficial de las PtNPs favorece su migración y coalescencia durante la reacción y los ciclos de lavado, incrementando el tamaño efectivo de partícula y reduciendo la dispersión metálica. En segundo lugar, el envenenamiento químico es persistente, ya que el platino presenta alta afinidad por compuestos nitrogenados y

especies derivadas del boro. La adsorción fuerte del 4-aminofenol y otras especies superficiales bloquea progresivamente los sitios activos, reduciendo el número total de vueltas catalíticas (TON) de 57.97 a 28.23.

A pesar del marcado descenso en la velocidad de reacción, la capacidad global de remediación del compuesto mostró una notable resiliencia. Después de 10 minutos de operación, el tercer ciclo registró una eficiencia de remoción del 91.40 %, equivalente a un decaimiento neto de apenas 8.28 % respecto al material fresco. Estos resultados sugieren que la porosidad y los grupos funcionales del biocarbón de olote actúan como un soporte efectivo, reteniendo la masa catalítica e impidiendo procesos severos de lixiviación (*leaching*). En consecuencia, el sistema PtNPs/BO se consolida como una alternativa prometedora y eficiente para la degradación catalítica de nitrocompuestos en efluentes acuosos.

Tabla 6: Parámetros cinéticos del catalizador PtNPs/BS

Parámetro cinético/estructural	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3
Constante aparente (k_{app}, min⁻¹)	0.4491	0.2458	0.1331
Coefficiente de ajuste (R^2)	0.979	0.959	0.957
Constante normalizada (k_{nor}, min⁻¹ g⁻¹)	44.91	24.58	13.31
Dispersión metálica (%D, %)	22	22	22
TON (al minuto 1)	38.04	33.68	36.11
TOF (s⁻¹, al minuto 1)	0.63	0.56	0.60
Remoción total a los 10 min	97.49	92.55	74.19

(%)

Por último, de acuerdo con los datos recopilados en la Tabla 6, el compuesto PtNPs/BS en su ciclo inicial exhibió una actividad catalítica moderada en comparación con su contraparte basada en olote, alcanzando una constante aparente de velocidad (k_{app}) de 0.4491 min^{-1} y una eficiencia de remoción del 97.49 % a los 10 minutos de reacción. Al avanzar hacia los ciclos posteriores, el catalizador mostró un perfil de desactivación continua y pronunciada. La constante de velocidad disminuyó a 0.2458 min^{-1} en el segundo ciclo (45.27 % de desactivación) y finalmente a 0.1331 min^{-1} en el tercer ciclo, acumulando un decaimiento cinético global del 70.36 %.

Este desgaste progresivo impactó significativamente la capacidad macroscópica de remediación en la tercera corrida, donde la remoción total a los 10 minutos disminuyó hasta 74.19 %, equivalente a una pérdida neta del 23.90 % en la capacidad de remoción. Las razones de esta desactivación pueden atribuirse a la combinación de un soporte rico en especies inorgánicas, como el sargazo, y un metal de alta energía superficial, como el platino de tamaño nanométrico ($\sim 5 \text{ nm}$). El contenido de cenizas, sales y compuestos azufrados presentes en el sargazo podría lixiviar al medio acuoso y favorecer procesos de envenenamiento por quimisorción sobre las PtNPs. Asimismo, la elevada energía superficial de las nanopartículas sub-10 nm promueve fenómenos de aglomeración y crecimiento de partícula durante los ciclos de reutilización, disminuyendo el área superficial activa y limitando la estabilidad operativa del compuesto a mediano plazo.

El análisis sistemático de la reducción catalítica de 4-nitrofenol mediante biocarbones modificados permitió establecer un panorama claro sobre la influencia del soporte biomásico (olote vs. sargazo) y la naturaleza del metal (AuNPs vs. PtNPs). A partir de los resultados de actividad cinética, estabilidad molecular (TON y TOF) y capacidad de reutilización, se derivan las siguientes conclusiones fundamentales:

- I. *Influencia del soporte estructural (olote vs. sargazo)*: El biocarbón de olote, BO, demostró ser un soporte significativamente superior al biocarbón de

sargazo, BS, en términos de estabilidad a largo plazo. Los catalizadores basados en olote permitieron que tanto el oro como el platino mantuvieran eficiencias de remoción superiores al 91 % después del tercer ciclo de reutilización. En contraste, los soportes de sargazo exhibieron una desactivación progresiva, reduciendo la eficiencia de remoción de ambos metales a valores cercanos al 74–75 % en la tercera corrida. Estos resultados sugieren que la matriz lignocelulósica del olote proporciona un anclaje fisicoquímico más efectivo.

- II. *Efecto de la naturaleza del metal (oro vs. platino):* Las nanopartículas de platino (PtNPs), debido a su menor tamaño (~5 nm) y mayor dispersión metálica teórica (22.00 %), exhibieron las velocidades de reacción iniciales más elevadas, alcanzando una $k_{app} = 1.1354 \text{ min}^{-1}$ en el sistema basado en olote. Sin embargo, las nanopartículas de oro (AuNPs; ~8 nm y 13.75 % de dispersión) mostraron una mayor estabilidad durante la reutilización. En particular, las AuNPs soportadas sobre olote alcanzaron un estado de estabilización entre los ciclos 2 y 3, manteniendo constantes de velocidad prácticamente invariables (0.2314 vs. 0.2393 min^{-1}). Por el contrario, el platino presentó una desactivación gradual asociada a fenómenos de sinterización y envenenamiento superficial, derivados de su elevada energía superficial y afinidad química.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

El presente trabajo de investigación permitió evaluar de manera sistemática y comparativa la estabilidad operacional, la eficiencia cinética y el fenómeno de lixiviación (*leaching*) de nanopartículas metálicas (AuNPs y PtNPs) soportadas sobre dos matrices carbonosas derivadas de residuos: biocarbón de olote, BO, y biocarbón de sargazo, BS, aplicadas a la reacción modelo de reducción de 4-nitrofenol (4-NF).

A partir de la correlación entre las propiedades fisicoquímicas, estructurales y el desempeño catalítico en ciclos repetitivos, se establecen las siguientes conclusiones:

- I. *Importancia del soporte en la lixiviación (olote vs. sargazo)*: El análisis de reutilización demostró que el biocarbón de olote es un soporte superior para mitigar la lixiviación metálica en comparación con el sargazo. Los catalizadores basados en olote mantuvieron eficiencias de remoción superiores al 91 % después del tercer ciclo. En contraste, los sistemas basados en sargazo redujeron su capacidad de remediación hasta valores entre 74 % y 75 %. Esta diferencia puede atribuirse a que el BO presenta una densidad adecuada de grupos funcionales oxigenados y aromáticos que favorecen el anclaje del metal, mientras que el BS contiene cenizas e impurezas salinas que pueden debilitar progresivamente la interacción metal-soporte y favorecer la lixiviación.
- II. *Efecto del tamaño de partícula y la energía superficial (oro vs. platino)*: De acuerdo con las caracterizaciones por TEM y DRX, las PtNPs presentaron un tamaño promedio menor (~5 nm) y una mayor dispersión metálica (22.00 %) que las AuNPs (~8 nm y 13.75 % de dispersión). Aunque esta condición otorgó al sistema PtNPs/BO la mayor velocidad inicial ($k_{app} = 1.1354 \text{ min}^{-1}$), también incrementó su susceptibilidad a procesos de desactivación. Las nanopartículas sub-10 nm poseen una elevada energía superficial, lo que favorece fenómenos de migración y aglomeración (sinterización) durante la reacción. En contraste,

las AuNPs alcanzaron un estado estacionario más estable a partir del segundo ciclo (0.2314 min^{-1} vs. 0.2393 min^{-1}).

- III. *Influencia de la estructura porosa (análisis BET)*: Los análisis de fisisorción de nitrógeno revelaron que la arquitectura porosa de los biocarbones desempeña un papel fundamental en el desempeño catalítico. Las áreas superficiales y los volúmenes de poro favorecen la difusión de reactivos y el anclaje de las nanopartículas. Sin embargo, la disminución progresiva de TON y TOF, especialmente en los sistemas basados en sargazo, sugiere el bloqueo parcial de microporos debido a la acumulación de subproductos derivados del NaBH_4 y del 4-aminofenol, reduciendo el área catalíticamente accesible.
- IV. *Sistema catalítico óptimo*: Aunque el platino mostró las velocidades iniciales más elevadas, el compuesto AuNPs/BO se consolidó como el sistema catalítico más robusto y prometedor para aplicaciones futuras. Su capacidad para estabilizar la actividad catalítica en ciclos avanzados y mantener una eficiencia de remoción del 91.85 % demuestra que la combinación olote-oro minimiza eficazmente la lixiviación y presenta una elevada resistencia al envenenamiento químico.

Finalmente, el uso de residuos agroindustriales, como el olote, y biomasa de arribazón, como el sargazo, como soportes para nanopartículas metálicas valida los principios de la química verde y la economía circular. Los resultados obtenidos demuestran que es posible transformar residuos de bajo valor en materiales funcionales de alto desempeño para la degradación eficiente de nitrocontaminantes en matrices acuosas.

5.2. Recomendaciones

Con el propósito de profundizar en la comprensión de los mecanismos de desactivación y optimizar la arquitectura de estos materiales para aplicaciones futuras, se proponen las siguientes directrices:

- I. *Cuantificación directa de la lixiviación mediante ICP-OES o ICP-MS:* Se recomienda analizar el líquido sobrenadante recuperado al final de cada ciclo catalítico mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) o espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Esto permitirá correlacionar la pérdida de actividad cinética (k_{app}) con la cantidad exacta de oro o platino lixiviado en solución, diferenciando el efecto del desprendimiento metálico de otros mecanismos de desactivación, como el envenenamiento químico.
- II. *Estrategias alternativas de funcionalización superficial:* Para contrarrestar la lixiviación progresiva observada en los sistemas basados en sargazo y estabilizar las PtNPs de ~5 nm, se recomienda someter los biocarbones a tratamientos de funcionalización superficial, tales como aminación con quitosano, dopado con nitrógeno o tratamientos ácidos controlados. El incremento selectivo de heteroátomos (N, S y O) puede fortalecer los mecanismos de quimisorción y anclaje electrónico, reduciendo la migración superficial (sinterización) y la lixiviación metálica.
- III. *Evaluación en reactores de flujo continuo:* Considerando que las pérdidas de catalizador durante las etapas de lavado y centrifugación pueden modificar la masa efectiva del material, se sugiere evaluar los compuestos en reactores de lecho empacado bajo condiciones de flujo continuo. Este enfoque reduciría el estrés mecánico sobre el soporte poroso y proporcionaría un escenario más representativo y escalable para el tratamiento continuo de aguas residuales industriales y domésticas.

Referencias

- Aburabie, J., Mohammed, S., Straubinger, R., & Hashaikh, R. (2025). In-situ growth of uniform palladium nanoparticles in polythiosemicarbazide membranes for enhanced catalytic reduction and dye degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 146, 777–787. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.12.004>
- Asghar, N., Hussain, A., Nguyen, D. A., Ali, S., Hussain, I., Junejo, A., & Ali, A. (2024). Advancement in nanomaterials for environmental pollutants remediation: A systematic review on bibliometrics analysis, material types, synthesis pathways, and related mechanisms. *Journal of Nanobiotechnology*, 22(1), 26. <https://doi.org/10.1186/s12951-023-02151-3>
- Badamasi, H. (2025). *A review of recent advances in green and sustainable technologies for removing 4-nitrophenol from the water and wastewater.*
- Baig, N., Kammakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>
- Brunelli, A., Calgaro, L., Semenzin, E., Cazzagon, V., Giubilato, E., Marcomini, A., & Badetti, E. (2021). Leaching of nanoparticles from nano-enabled products for the protection of cultural heritage surfaces: A review. *Environmental Sciences Europe*, 33(1), 48. <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00493-z>
- Cardoso Juarez, A. O., Ivan Ocampo Lopez, E., Kesarla, M. K., & Bogireddy, N. K. R. (2024). Advances in 4-Nitrophenol Detection and Reduction Methods and Mechanisms: An Updated Review. *ACS Omega*, 9(31), 33335–33350. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04185>
- Daneshafruz, H., Mohammadi, P., Barani, H., & Sheibani, H. (2023). Magnetic bentonite decorated with Pd nanoparticles and cross-linked polyvinyl pyridine as an efficient nanocatalyst for Suzuki coupling and 4-Nitrophenol reduction reactions. *Scientific Reports*, 13(1), 2001. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27800-3>
- Di Costanzo, L. F. (2022). Atomic Details of Biomineralization Proteins Inspiring Protein Design and Reengineering for Functional Biominerals. *Chemistry*, 4(3), 827–847.

<https://doi.org/10.3390/chemistry4030059>

- Egwu, C. O., Alope, C., Onwe, K. T., Umoke, C. I., Nwafor, J., Eyo, R. A., Chukwu, J. A., Ufebe, G. O., Ladokun, J., Audu, D. T., Agwu, A. O., Obasi, D. C., & Okoro, C. O. (2024). Nanomaterials in Drug Delivery: Strengths and Opportunities in Medicine. *Molecules*, 29(11), 2584. <https://doi.org/10.3390/molecules29112584>
- El Messaoudi, N., Miyah, Y., Benjelloun, M., Georgin, J., Franco, D. S. P., Şenol, Z. M., Cığeroğlu, Z., El Hajam, M., Knani, S., & Nguyen-Tri, P. (2024). A comprehensive review on designing nanocomposite adsorbents for efficient removal of 4-nitrophenol from water. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 40, 101326. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101326>
- Engineering, A. I. M. S. A. (2025). RETRACTION: Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2025(1), 9830139. <https://doi.org/10.1155/amse/9830139>
- Ge, C. (2024). Comparison of Pd Nanoparticle-Decorated Softwood and Hardwood Activated Carbon in Catalytic Reduction of High-Concentrated Industrial 4-Nitrophenol. *Separation and Purification Technology*.
- Gohar, O., Zubair Khan, M., Bibi, I., Bashir, N., Tariq, U., Bakhtiar, M., Ramzan Abdul Karim, M., Ali, F., Bilal Hanif, M., & Motola, M. (2024). Nanomaterials for advanced energy applications: Recent advancements and future trends. *Materials & Design*, 241, 112930. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112930>
- Hong, M., Ma, X., Gao, Q., Zheng, J., & Qian, F. (2025). Catalytic membrane with in situ formed gold nanoparticles via catechol redox chemistry for continuous flow catalysis. *Separation and Purification Technology*, 354, 129447. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129447>
- Ituarte, J. R. A. (s/f). *Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005*.
- Jia, Y., Hou, X., Wang, Z., & Hu, X. (2021). Machine Learning Boosts the Design and Discovery of Nanomaterials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(18), 6130–6147. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00483>
- Ko, J.-H., Choi, Y.-J., Jin, Y., Park, C.-H., Jang, Y.-J., Son, Y.-P., & Chung, C.-M. (2025). Palladium

- Nanoparticles Supported on a Three-dimensional Polyimide Sponge as a Reusable and Durable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Reactions and Reduction of Nitrophenol to Aminophenol. *ACS Applied Nano Materials*, 8(31), 15472–15484. <https://doi.org/10.1021/acsanm.5c02111>
- Kumar, A., Belwal, M., Maurya, R. R., Mohan, V., & Vishwanathan, V. (2019). Heterogeneous catalytic reduction of anthropogenic pollutant, 4-nitrophenol by Au/AC nanocatalysts. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 526–531. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.05.007>
- Luo, Y., & Wu, Y. (2023). Defect Engineering of Nanomaterials for Catalysis. *Nanomaterials*, 13(6), 1116. <https://doi.org/10.3390/nano13061116>
- Macías-Silva, M. A., Cedeño-Muñoz, J. S., Morales-Paredes, C. A., Tinizaray-Castillo, R., Perero-Espinoza, G. A., Rodríguez-Díaz, J. M., & Jarre-Castro, C. M. (2024). Nanomaterials in construction industry: An overview of their properties and contributions in building house. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 10, 100863. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100863>
- Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486–501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>
- Muhammad, P., Zada, A., Rashid, J., Hanif, S., Gao, Y., Li, C., Li, Y., Fan, K., & Wang, Y. (2024). Defect Engineering in Nanocatalysts: From Design and Synthesis to Applications. *Advanced Functional Materials*, 34(29), 2314686. <https://doi.org/10.1002/adfm.202314686>
- Ndlwana, L., Raleie, N., Dimpe, K. M., Ogutu, H. F., Oseghe, E. O., Motsa, M. M., Msagati, T. A. M., & Mamba, B. B. (2021). Sustainable Hydrothermal and Solvothermal Synthesis of Advanced Carbon Materials in Multidimensional Applications: A Review. *Materials*, 14(17), 5094. <https://doi.org/10.3390/ma14175094>
- Olguin-Maciel, E. (2022). *Environmental impact of Sargassum spp.*
- Oliveira, A. E. F., Pereira, A. C., Resende, M. A. C., & Ferreira, L. F. (2023). Gold Nanoparticles: A Didactic Step-by-Step of the Synthesis Using the Turkevich Method, Mechanisms, and Characterizations. *Analytica*, 4(2), 250–263. <https://doi.org/10.3390/analytica4020020>

- Park, J., Maier, J. S., Evans, C., Hatzell, M., France, S., Sievers, C., & Bommarius, A. S. (2024). One-pot mechanochemical hydrogenation and acetylation of 4-nitrophenol to 4-aminophenol and paracetamol. *Green Chemistry*, 26(7), 4079–4091. <https://doi.org/10.1039/D3GC04281B>
- Pérez, A. E. S. (s/f). *NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano*.
- Ray Banerjee, E. (Ed.). (2020). *Nanomaterials and Biomedicine: Therapeutic and Diagnostic Approach*. Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-5274-8>
- Rohilla, D., Chaudhary, S., Department of Chemistry and Centre of Advanced Studies in Chemistry, Panjab University, Chandigarh 160014, India, Umar, A., Department of Chemistry, College of Science and Arts, Najran University, Najran-11001, Kingdom of Saudi Arabia, & Promising Centre for Sensors and Electronic Devices (PCSED), Najran University, Najran-11001, Kingdom of Saudi Arabia. (2021). An Overview of Advanced Nanomaterials for Sensor Applications. *Engineered Science*. <https://doi.org/10.30919/es8d552>
- Sabzi, M., Mousavi Anijdan, S., Shamsodin, M., Farzam, M., Hojjati-Najafabadi, A., Feng, P., Park, N., & Lee, U. (2023). A Review on Sustainable Manufacturing of Ceramic-Based Thin Films by Chemical Vapor Deposition (CVD): Reactions Kinetics and the Deposition Mechanisms. *Coatings*, 13(1), 188. <https://doi.org/10.3390/coatings13010188>
- Salabat, A., & Mirhoseini, F. (2022). POLYMER-BASED nanocomposites fabricated by microemulsion method. *Polymer Composites*, 43(3), 1282–1294. <https://doi.org/10.1002/pc.26504>
- secretaria de la salud. (s/f). *Norma Oficial Mexicana 230*.
- Shu, F., Wu, J., Jiang, G., Qiao, Y., Wang, Y., Wu, D., Zhong, Y., Zhang, T., Song, J., Jin, Y., Jiang, B., & Xiao, H. (2022). A hierarchically porous and hygroscopic carbon-based catalyst from natural wood for efficient catalytic reduction of industrial high-concentration 4-nitrophenol. *Separation and Purification Technology*, 300, 121823. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121823>
- Tummachote, J., Mahanitipong, U., Rutnakornpituk, B., & Rutnakornpituk, M. (2024). Highly Robust Alginate-based Magnetic Nanosorbents of Pd Catalysts for the 4-Nitrophenol Reduction.

Trends in Sciences, 21(4), 7465. <https://doi.org/10.48048/tis.2024.7465>

- Veisi, H., Morovati, B., Tamoradi, T., Gholami, J., Mohammadi, P., Hemmati, S., Karmakar, B., & Amiri, M. (2024). Investigation of catalytic potential of Au NPs adorned surface modified mesoporous silica towards the reduction of 4-nitrophenol. *Inorganic Chemistry Communications*, 159, 111902. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111902>
- You, J., Manners, I., & Dou, H. (2021). In Situ Preparation of Composite Redox-Active Micelles Bearing Pd Nanoparticles for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Langmuir*, 37(30), 9089–9097. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01154>
- Yu, Y., Zhang, Q., Chi, M., Jiang, H., Liu, X., Wang, S., & Min, D. (2021). Porous wood decorated with gold nanoparticles as flow-through membrane reactor for catalytic hydrogenation of methylene blue and 4-nitrophenol. *Cellulose*, 28(11), 7283–7294. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03934-3>
- Zhao, Y., Zhang, Z., Pan, Z., & Liu, Y. (2021). Advanced bioactive nanomaterials for biomedical applications. *Exploration*, 1(3), 20210089. <https://doi.org/10.1002/EXP.20210089>
- Zhu, J., & Mu, S. (2020). Defect Engineering in Carbon-Based Electrocatalysts: Insight into Intrinsic Carbon Defects. *Advanced Functional Materials*, 30(25), 2001097. <https://doi.org/10.1002/adfm.202001097>

Apéndices

Anexos



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

JEFATURA DE POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



Cuernavaca, Morelos, 22 de septiembre de 2026.

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO
COORDINADOR DEL POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: EFECTO DE LIXIVIACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS EN PROCESOS DE REDUCCIÓN CATALÍTICA DE 4-NITROFENOL que presenta el alumno **EDGAR IVÁN OCAMPO LÓPEZ**, para obtener el título de la **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta

DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ

DRA. VICTORIA ELENA GONZÁLEZ FLORES

DR. MANUEL EDUARDO SERRANO NAVA

DR. NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY

DR. ULISES LEÓN SILVA

Se adiciona efirma UAEM



Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209, Edificio 65,
Tel. 777 329 70 00 Ext. 6208 / ciicap.posgrado@uaem.mx

UAEM
RECTORÍA
2023-2029



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento con firma electrónica UAEM, soportada por el certificado vigente a la fecha de su elaboración y con efectos plenos de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS PUBLICADOS en el ÓRGANO INFORMATIVO UNIVERSITARIO "ADOLFO MENÉNDEZ SAMARÁ" número 117 de fecha 20 de abril de 2021.

Sello electrónico

NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY | Fecha:2026-09-23 10:40:53 | FIRMANTE

at3hoyjK9YOyGsgVz8OIVyBROp314/Pms16vurM2iyGpcxHTt5fQjLkFfJHWHC8Jz98U+v6Kw90qzov5AaQxbC8zBRO58SgCp/m6/12Mt4eiOn2CdPbe+1s1jkk+Aa22aJuod6Xj1zOqlafl2f+Z8FGberMy+j441jrPiFdnPLhas7cMWK9AUx50cg5ZaDkTgtLhp5vsdbjJg5iGiQzQ5GISUZKMQiHvTtd5dRrmtMQujM0z1Ckwtq71+4AYif6y5ldfCswEBRt8OdvNY5q4NdEdWf9K6nAJdrN23MrrHFjjk0npANi1DdJtDCrYvdWfGIXBkhrK8hKLQnbZA5Sk3w==

ULISES LEON SILVA | Fecha:2026-09-23 12:05:49 | FIRMANTE

xqJ6XWt5FoYWSFvq/+mT184addh+oOUPdQKDMCdpTPAFB3gD+5QjA6jSoo10WGHoFHTOcFRoiv6q7LBnaX7Its+LqTBTkQ2UfrJDgdehiyOodT9ZH29Oltiy2sabJz1rVpQ/5QI30J2FuyApNEV0tc5L2/sxsWc2pMsEcLeJbAMhXst8CS2XGhPCXI2wxXl1jsj9larK5Qq6fFa0lsb/iattZ8CSjJ6O/13X5miZP53ym1S3wtsno6WGyyiPKRXgrFqZAiJmyac3isWQmRtBq7n5Hgk432o8U6NQBHL+zukdaF1/eMOP9WI7w2AeJtzV2L1O0TA5jfmY2ANJP6dA==

VICTORIA ELENA GONZALEZ FLORES | Fecha:2026-09-24 11:21:30 | FIRMANTE

NPI0qRJEdJbaGiLWhKqNM/EuATFG2R80qSSHcrmAgX1Oq5ji84MX2p2DaaLzTIM+/xip4D8QCp619wt8RS5gziwWnGMCCQRF8hERR9ny+FKwabgggDQozgFUCCzmP8PtM9+HtjRn1Lv73VWqUsT+4SZSfOk2cOshUC+XQtNHuzFM2qePH+P28m+YILMJ6bl0s1gnuHqOEVEFFp0BLdwtPOaPzLR4bpl0Ht99/ABZzsBlkEgkoAMSbZo1MjacvgzO04KU4LtZ0NMMNpdNcEnVhFoDtnZWf0yrz9X5s4YGlvvoghBV688vr8sS6oXu4oV1omrjpwu5NBcxMP0wZjNgQ==

SUSANA SILVA MARTINEZ | Fecha:2026-09-24 12:39:40 | FIRMANTE

cZ7JZyaY11JqA0zDfzp/n33z3LifwY13quIKQAbdlPUpgVqxQFRs4EvvN+Z2GZaY7jEFFGOhwnYwTt9HE5HjZmUE9HmUjg0ihe4s/Tc5vHOX0O2I9in0DD+q1Q89bbTR1qHwzDW/PJCwmJJaQELyEnsUckCUQ5sQp4oV0syAHM6pnwJUnzX1pVa1rk9XdwBWxNxxzRooVRUuUIN0PdioVYurdyypP3XuK03Zxqrz7ov7ySk9s4oqzHYGgHGSw/rYbrm2zeoZuXxRGw8nq8O+yPk0CLxz+Z3CIYg8rC9d7FFPvg/POI+wAg3SzKf274tcDKe3QXThDM3SZUUC2WMfw==

MANUEL EDUARDO SERRANO NAVA | Fecha:2026-09-26 19:26:54 | FIRMANTE

viZXMG7swjQoSytOSOGPEu+Sefzuf+KUIR49cpwXptuwnl2CjF/JuFXFNiPtfqAfKonQh6uAcrt+N3husEtf9wX8K590TtnJmxr/yvK2erj9DqtDxiMtWcrUYiilqlxQI0iuQhMvqHwC8VXecueyBrWHQYzRm/zulv7vikiiWv5v0HT2XcX0YUdc1/tFL4UzUfOAx4q0fegpuGFMwnlQ8QtrW+0mYBQFOFDfN/lhtbnxUd89ehcd3P3apK+qi8M3hOVslKDbM4LgkvOGP1kBnyoc+MELI7Hlq2EKX6HQ/l6ouepnZUyNACC/lv7dU8siXbDLLVKJovGFqPGKBrQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



7wWMt8SaY

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/Nxc1i5bxrtKgmuoziQUel03CDhbwWgpl>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029