



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINO POR MÉTODOS
QUÍMICOS Y BIOLÓGICOS SOPORTADAS EN HUESO DE BOVINO
Y SU EVALUACIÓN EN SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN
DE 2-BUTINO-1-4 DIOL A 2- BUTENO-1-4-DIOL”

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES

PRESENTA

SERGIO ARTURO GAMA LARA

COMITÉ TUTORIAL:
DR. RAÚL ALBERTO MORALES LUCKIE
DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL
DR. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

AGOSTO, 2016





ÍNDICE

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1. Fundamentos	10
1.1. Definición	11
1.2. Aplicaciones de los nanomateriales	13
1.3. Métodos de síntesis de nanoestructuras	15
1.4. Biorreducción metálica	16
1.5. Nanocompositos y Bionanocompositos	18
1.6. Platino	21
1.7. Hueso Bovino	22
1.8. Catálisis	23
1.9. Caracterización	24
1.9.1. Introducción a la caracterización	24
1.9.2. Información obtenida	26
1.9.3 Microscopía electrónica	27
1.9.3.1. Introducción	27
1.9.3.2 Microscopía electrónico	27
1.9.3.3. Microscopía electrónico de barrido	28
1.9.3.4 Microscopía electrónico de transmisión	34
1.9.4. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	37
1.9.4.1. Introducción	37
1.9.4.2. Principios teóricos	39
1.9.4.3. Interpretación de espectros	40
Justificación	41
Hipótesis	41
Objetivo	42

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación del biosoporte/bioreactor	43
2.2. Síntesis química	43
2.3. Biorreducción	44
2.4. Caracterización	45
2.5. Reacción catalítica propuesta	46
2.6. Beneficios del método de síntesis de sales metálicas de platino en hueso de bovino	47

CAPÍTULO 3. RESULTADOS



3.1. Capítulo de libro	48
3.2. Artículo de revista indizada internacional enviado	61
3.2.1. Carta de recepción del manuscrito	61
3.3. Resultados no publicados	81
3.3.1. Té verde	81
3.3.2. Té de árnica	85
3.3.3. Catálisis de hidrogenación	88
5. Conclusiones	92
6. Referencias bibliográficas	93



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación gráfica de átomos superficiales vs átomos totales en partículas de diferente tamaño.....	12
Figura 1.2. Publicaciones relacionadas con nanopartículas metálicas de 1990 al 2007.....	15
Figura 1.3. Biorreductores utilizados para la obtención de nanopartículas de plata y sus diferentes tamaños de partícula.....	17
Figura 1.4. Biorreductores utilizados para la obtención de nanopartículas de oro y sus diferentes tamaños de partícula.....	18
Figura 1.5 Diagrama de Propst.....	25
Figura 1.6. Reacciones e interacciones de un haz electrónico incidiendo en un sólido.....	30
Figura 1.7. Diagrama del Sistema de Formación de Imágenes en un microscopio electrónico de barrido.....	33
Figura 1.8 Incidencia de un haz electrónico con la muestra.....	35
Figura 1.9. Principales componentes de un espectrómetro fotoeléctrico.....	39
Figura 2.1. Esquema de reacción de la hidrogenación del 2-butino-1,4-diol. A: 2-butino-1,4diol, B: 2 buteno-1,4-diol, C: butano-1,4-diol, D: alcohol crofílico, E: n-butanol.....	46
Figura 3.1. a) Imagen SEM (obtenida mediante electrones secundarios) de la muestra platino/polvo de hueso de bovino mediante té verde. b) Espectro tomado de la imagen 4.2a. c) Tabla de composiciones elementales.....	81
Figura 3.2. Mapeo químico de sistema hueso/platino sintetizado mediante té verde.....	82
Figura 3.3. Espectro estrecho de platino mediante XPS del Sistema hueso/platino sintetizado mediante té verde.....	83
Figura 3.4. Micrografía campo claro de Sistema hueso/platino reducido mediante té verde. b) HRTEM	83
Figura 3.5. Patrón de difracción electrónica de área selecta para la biorreducción mediante té verde.....	84



Figura 3.6. Histograma sobre tamaño de partícula de platino soportada en hueso de bovino mediante la biorreducción de té de árnica.....85

Figura 3.7. Micrografía campo claro de Sistema hueso/platino reducido mediante té de árnica.....86

Figura 3.8. Micrografía HRTEM de Sistema hueso/platino reducido mediante té de árnica.....87

Figura 3.9. Patrón de difracción electrónica de área selecta para la biorreducción mediante té de árnica.....87

Figure 3.10. Perfil de concentración vs tiempos de reacción para la hidrogenación de 2-butino-1,4-diol síntesis mediante NaBH_4 . Condiciones de la reacción: temperatura, 328 K; presión, 6 bar; concentración inicial, 20% solución acuosa de 2-butino-1,4.diol; concentración activa del catalizador, 0.215mg; velocidad de agitación, 550 rpm; volumen total, $1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$89

Figure 3.11. Perfil de concentración vs tiempos de reacción para la hidrogenación de 2-butino-1,4-diol síntesis mediante té de árnica. Condiciones de la reacción: temperatura, 328 K; presión, 6 bar; concentración inicial, 20% solución acuosa de 2-butino-1,4.diol; concentración activa del catalizador, 0.215mg; velocidad de agitación, 550 rpm; volumen total, $1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$89

Figura 3.12. Perfil de concentración de 2-butino-1,4-diol vs tiempo a) Nanopartículas de platino sintetizado mediante NaBH_4 b) Nanopartículas de platino sintetizadas mediante té de árnica.....90



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Aplicaciones de las nanopartículas	14
Tabla 3.1. Composiciones elementales figura 3.1.	81
Tabla 3.2. Composiciones elementales muestra té verde	83



SIMBOLOGÍA

nm	Nanómetros
eV	Electro volt
Pt	Platino
PtCl ₄	Cloruro de Platino IV
NaBH ₄	Borohidruro de Sodio
HRTEM	Microscopía Electrónico de Transmisión de Alta Definición
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
TEM	Microscopía Electrónico de Transmisión
SAED	Patrón de Difracción Electrónica de Área Selecta
SEM	Microscopía Electrónico de Barrido
EDS	Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X



ABSTRACT

The purpose of this study was to synthesize monodispersed platinum nanoparticles on a bovine bone which is a renewable bio-support, at low cost. This support has not been previously reported. In addition, this support was used in the hydrogenation catalytic conversion of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol.

Platinum nanoparticles supported on bovine bone powder were obtained by two methods: a straight forward method that eliminates the calcination step of the conventional catalyst preparation methods. The average size of the nanoparticles obtained was 2.2 nm. Arnica tea was used as reducer of platinum nanoparticles, the average size of the nanoparticles obtained was 8.4nm. The characterization of platinum nanoparticles was performed using SEM, TEM and XPS analysis. As a catalyst for the 2-butyne-1,4-diol hydrogenation, a nearly 100% conversion in both cases, and 83% selectivity towards 2-butene-1,4-diol were attained by the first method and 96% by the second.



RESUMEN

Las nanopartículas de platino soportadas en polvo de hueso de bovino fueron sintetizadas mediante dos métodos, caracterizadas y evaluadas como catalizador.

El primer método de síntesis fue la reducción de sales metálicas utilizando el borohidruro de sodio como agente reductor. Las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de barrido (SEM) muestran al polvo de hueso de bovino y su topografía, además se realiza un análisis elemental en donde se demuestra la presencia de platino además de los componentes del hueso de bovino. Mediante el microscopio electrónico de transmisión se observan un conjunto de nanopartículas de platino con un tamaño de 2.2 nm y una desviación estándar de 0.6 nm, teniendo forma homogénea cuasiesférica y gran polidispersidad. Mediante el patrón de difracción electrónica de área selecta (SAED) se pueden observar los puntos correspondientes a los planos (111) y (200) de las partículas de platino, confirmando la simetría FCC. Mediante alta resolución (HRTEM) se observa una distancia interplanar que corresponde a los planos (111) de platino metálico en su fase FCC y a los planos (110) de óxido de platino en su fase tetragonal. También se identificaron los planos (300) de hidroxiapatita que corresponde al soporte. Las mediciones efectuadas por espectroscopia foto-electrónica de rayos-X (XPS) revelan dos picos que concuerdan con el platino metálico (63%) y el óxido de platino (37%) lo cual indica que tenemos partículas policristalinas lo cual concuerda con el análisis realizado en el TEM.

El segundo método de síntesis utilizado fue mediante té de árnica. Las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de transmisión (TEM) muestran las nanopartículas de platino soportadas sobre el polvo de hueso de bovino. La media del tamaño de las nanopartículas es de 8.4nm con una desviación estándar de 11.3 nm. Mediante el método de biorreducción es más difícil controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas que tienden a ser cuasiesféricas y tienen una dispersidad menor que la obtenida mediante el método químico. Mediante el patrón de difracción de área selecta (SAED) se pueden observar los puntos correspondientes a los planos (200) y (311) de platino metálico FCC y (300) para óxido de platino con estructura tetragonal, lo cual indica una estructura policristalina lo cual es corroborado mediante las técnica de alta resolución (HRTEM).



La actividad catalítica de los materiales sintetizados se demostró en la hidrogenación selectividad del 2-butino-1,4-diol. En ambos casos se obtuvo una conversión muy cercana al 100% y se concluyó que la actividad catalítica no depende de manera significativa del agente reductor (árnica o BH). Sin embargo, la selectividad hacia el intermediario 2-buteno-1,4-diol si se ve afectada de manera importante por el agente reductor empleado. En este contexto, se concluyó que el empleo de árnica evita la adición de bases para obtener una selectividad mayor al 90%. En el caso del catalizador sintetizado con BH se obtuvo una selectividad de 83% hacia el intermediario.



Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1. Fundamentos.

En la historia de la humanidad siempre se han buscado nuevas formas de crear mejores herramientas y materiales para realizar actividades y trabajos con una mayor eficiencia, y así poder consumir menos recursos materiales, reducir los tiempos de producción y obtener mejores productos.

En los últimos tiempos la nanotecnología ha cumplido con este parámetro y ha sido un tema muy abordado por los investigadores debido a las mejores propiedades físicas y químicas con respecto a los materiales en bulto. El auge de la nanotecnología se ha dado en gran parte gracias a las nuevas tecnologías de caracterización de materiales.

De igual manera, en años recientes la química verde ha tomado gran importancia para los gobiernos, empresas e instituciones educativas al tratar de ocupar recursos naturales, renovables o de rehúso, ocupar la menor cantidad de recursos y generar la menor cantidad de desechos que puedan dañar el medio ambiente.

Varios de los materiales que tiene gran relevancia son los sistemas que contienen nanopartículas metálicas debido a sus propiedades mecánicas, magnéticas, electrónicas y químicas, de estas últimas, las propiedades catalíticas de los metales nanoestructurados han sido ampliamente investigadas y es un tema de gran interés científico con gran cantidad de aplicaciones. Dentro de estos sistemas, las nanopartículas soportadas tienen una gran aplicación en gran parte porque el nanomaterial puede ser recuperado al final de la reacción catalítica y puede ser vuelto a ocupar en reacciones posteriores.

Existen tres métodos de sintetizar nanopartículas. química, física y biológica; de los cuales los métodos químicos son los predilectos debido a que se pueden controlar con mayor facilidad la distribución, el tamaño y la forma de las nanopartículas. Los métodos biológicos de síntesis de nanopartículas han sido tema reciente de muchos artículos de investigación, debido en gran parte al ser reacciones amigables con el medio ambiente, tienen menores costos y los reductores son de más fácil obtención y tratamiento.



Tomando estos puntos en cuenta la presente investigación se centra en un sistema que se compone de nanopartículas de un metal noble, que es muy utilizado en reacciones catalíticas, y un soporte de origen natural, de desecho, renovable, económico, de fácil obtención y tratamiento. La síntesis se realiza a condiciones estándar sin necesidad de aumentar la temperatura, la presión o el pH; el primer método de síntesis utilizando es una reducción química mediante borohidruro de sodio como agente reductor y el segundo es mediante un método biológico utilizando té de *árnica montana* como biorreductor.

La caracterización se lleva a cabo en tres equipos; microscopio electrónica de barrido (SEM) para observar la topografía, morfología y el análisis elemental. Microscopio electrónica de transmisión (TEM) en donde se puede observar el tamaño, dispersión, forma, cristalinidad y el ordenamiento atómico de las nanopartículas. El espectroscopio fotoelectrónico de rayos X (XPS) en la que se muestra la composición elemental y las interacciones entre los elementos.

Las propiedades catalíticas se prueban en una reacción catalítica de hidrogenación donde se busca llegar a un alqueno desde un alquino.

1.1. Definición.

Se puede entender la nanotecnología como “El estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala”. Al manipular la materia en una escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, la nanotecnología se ha utilizado para desarrollar materiales, aparatos y sistemas novedosos a un bajo costo, obteniendo propiedades únicas¹.

Los nanomateriales son los materiales que se encuentran en al menos una escala de longitud característica en el intervalo nanométrico y van de 1 a 100 nm. Cuando la escala nanométrica se encuentra en 3 dimensiones se denominan *partículas*, cuando tienen solo 2 dimensiones se denominan *películas delgadas*, y al tener solo 1 dimensión se llaman *alambres delgados*. Estas escalas influyen en sus propiedades físicas o químicas. Los nanomateriales pueden consistir de fases amorfas, cristalinas y pueden ser metales, cerámicos, semiconductores, polímeros y composites. Se ha demostrado que sus propiedades dependen del tamaño de la nanopartícula, incluyendo propiedades magnéticas, propiedades ópticas, puntos de fusión, calor específico y reactividad superficial.

Puede haber una gran cantidad de combinaciones de dos, tres, o más elementos con partículas de varios tamaños. Cada cambio en la composición o en el tamaño pueden llevar a diferentes propiedades tanto físicas como químicas. Estos nuevos materiales abarcan muchos campos de estudio, entre los más importantes se encuentra el de la física, la química, la biología y sin duda el aspecto más relevante es la síntesis.^{2,3}

Con la llegada de los avances en las técnicas de caracterización nuevos nanomateriales han sido desarrollados de un modo mucho más sistematizado y con un mayor entendimiento. Los nanomateriales representan lo último en aumento del área superficial, lo que representa mayor cantidad de átomos en la superficie con respecto a los átomos internos.³

En la figura 1.1 podemos observar una representación visual y numérica de la importancia de los materiales nanométricos; se puede observar que al ir disminuyendo el tamaño de las partículas el porcentaje de átomos superficiales con respecto a los átomos totales aumenta hasta poder llegar a un 92% de átomos superficiales, esto representa una ventaja puesto que los átomos superficiales son los átomos más activos en la partícula³.







No. de capas de átomos en un cluster compacto		Número total de átomos	Átomos superficiales (%)
1		13	92
2		55	76
3		147	63
4		309	52
5		561	45
6		1415	35

Figura 1.1. Representación gráfica de átomos superficiales vs átomos totales en partículas de diferente tamaño.



1.2. Aplicaciones de los nanomateriales.

El uso de los nanomateriales está determinado por sus propiedades físicas y químicas. Se muestra una tabla con una serie de áreas en las que la nanotecnología ha sido aplicada:

<i>Metales más duros</i>	Cuando los metales con dimensiones nanométricas son comprimidos contra objetos sólidos exhiben una dureza superficial inusual, algunas veces tan altas como cinco veces más que la de un metal cristalino normal. Algunos nanomateriales son más fuertes que los materiales convencionales. Las herramientas de corte manufacturadas de materiales nanocristalinos, tales como carburo de tungsteno y carburo de titanio, son mucho más duros, tienen mayor resistencia al agua y más resistencia a la erosión que estos mismos materiales en estado másico-volumetrico. ³
<i>Medicinas terapéuticas.</i>	Ahora es posible producir nuevas medicinas en forma de nanopartículas. Las grandes áreas superficiales de estas pequeñas partículas, les permiten ser solubles en el torrente sanguíneo donde las micropartículas normales o las más grandes no lo son. Puesto que más del 50% de las nuevas formulaciones farmacéuticas no son sacadas al mercado, debido al problema de solubilidad, esta simple transformación a nanoescala aporta amplias posibilidades para sintetizar y utilizar fármacos. ³
<i>Ambiental/ química verde.</i>	<ul style="list-style-type: none">• Celdas solares. Las nanopartículas semiconductoras, con anchos de banda de conducción dependientes del tamaño, mantienen el potencial para celdas solares más eficientes para la producción de electricidad y la electrólisis del agua (producción de hidrógeno).• Purificación de agua. Los polvos finos metálicos reactivos (Fe, Zn) muestran una gran reactividad hacia clorocarbonos en un ambiente acuoso. Estos resultados han llevado a la implementación exitosa de las membranas de arena de metal poroso para la descontaminación de aguas subterráneas.



	<ul style="list-style-type: none">• Los motores de los coches desperdician cantidades importantes cuando la energía térmica generada por el motor es disipada. Esto es especialmente cierto en el caso de los motores a Diesel. Para prevenir esta pérdida, los cilindros del motor son actualmente cubiertos con cerámicos nanocristalinos, estos retienen más eficientemente el calor y da como resultado una combustión mucho más completa y eficiente. En las aeronaves es crítica la fuerza de fatiga, la cual aumenta con la disminución del tamaño de grano del material. Utilizando los nanomateriales la vida de la fatiga aumenta un 300%. En un futuro los componentes fabricados de nanomateriales serán más fuertes y podrán operar a mayores temperaturas. Esto significa que las aeronaves podrán volar más rápido y más eficientemente usando la misma cantidad de combustible de aviación.¹
<i>Sensores.</i>	Agentes porosos de nanopartículas semiconductoras pueden ser preparadas mediante una baja compresión. Este material tiene grandes áreas superficiales y cuando estas experimentan la absorción de varios gases, su conductividad eléctrica cambia. Puesto que se absorbe más gas en el detector (como el dióxido de azufre) por unidad de masa en comparación con los polvos comprimidos normales, el cambio eléctrico es más pronunciado. ³
<i>Polímeros mejorados.</i>	Cuando se agregan nanopulvos a matrices poliméricas, estos dan un efecto reforzante tal que la fuerza del composito es altamente incrementada. Se pueden crear materiales más fuertes, ligeros resistentes al desgaste, recubrimientos más duros, reemplazos para partes del cuerpo, plásticos retardantes del fuego, reemplazos para metales, etc. ¹

Tabla 1. Aplicaciones de las nanopartículas

En los últimos años se han incrementado el número de estudios sobre partículas metálicas soportadas, debido a su alta reactividad química y a lo específico de su interacción. Además, las características de las nanopartículas del metal son muy diferentes a las de sus equivalentes en tamaños mayores, tales como una buena relación volumen vs superficie, mayor selectividad, menores tiempos de reacción y mayor eficiencia entre otras.

Considerando las ventajas brevemente mencionadas y muchas características excepcionales de las nanopartículas metálicas, no es de extrañar que el número de publicaciones relacionadas con nanopartículas metálicas haya aumentado exponencialmente durante los últimos años (figura 1.2).¹

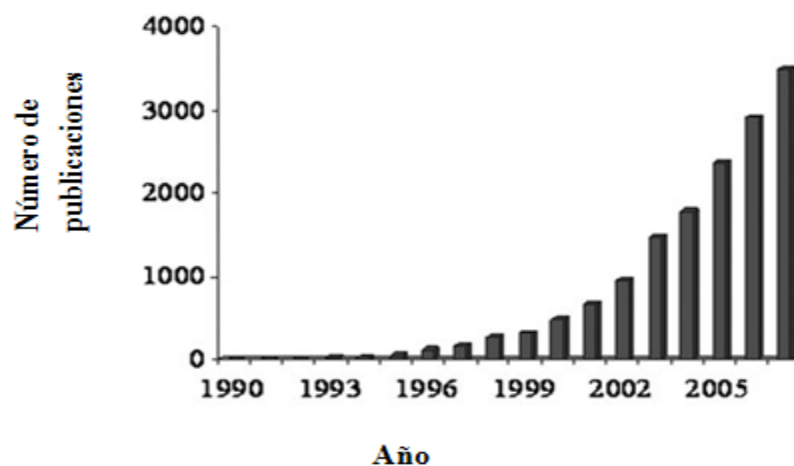


Figura 1.2. Publicaciones relacionadas con nanopartículas metálicas de 1990 al 2007.¹

1.3. Métodos de síntesis de nanoestructuras

Se han utilizado diferentes técnicas para obtener materiales nanoestructurados; algunos métodos pueden ser físicos, otros químicos y más recientemente biológicos. Se pueden clasificar en dos las rutas para preparar partículas metálicas de nanoescala: *top-bottom* y *bottom-up*. La aproximación *top-bottom* implica la construcción de partes a partir de operaciones como cortado, tallado o moldeado. Estas mismas operaciones limitan el tamaño alcanzado. La aproximación *bottom-up* implica la construcción de elementos a partir de simples moléculas, unidas por fuerzas covalentes, más fuertes que aquellas que mantienen unidos los componentes de macroescala. Este método es mucho mejor para generar partículas uniformes, a menudo de distintas formas, tamaños y estructuras. Este método empieza con átomos que se agregan en solución o incluso en fase gaseosa para formar partículas de diferentes tamaños, si se aplican las condiciones apropiadas.³ En la presente investigación se utiliza el método de *bottom-up* para poder controlar de una mejor manera el tamaño, dispersión y forma de las nanopartículas metálicas soportadas.



1.4. Biorreducción metálica

Las nanopartículas metálicas son sintetizadas tradicionalmente por técnicas químicas, donde los químicos usados son a menudo tóxicos y flamables. En este trabajo, utilizaremos una técnica rentable y amigable con el medio ambiente para sintetizar nanopartículas de platino, por otro lado, los métodos biológicos de síntesis han hecho camino para una “síntesis más verde” de nanopartículas, y éstos han demostrado ser mejores métodos debido a que tienen una cinética más lenta, ofrecen mejor manipulación y control sobre el crecimiento cristalino y sobre su estabilidad química.⁴

El uso de materiales ambientalmente benignos como extractos de plantas, bacterias, hongos y enzimas para la síntesis de las nanopartículas metálicas ofrecen numerosas ventajas en lo ambiental y en la compatibilidad para usos farmacéuticos y biomédicos pues no se utilizan productos químicos tóxicos en el proceso de síntesis. La síntesis por métodos químicos puede llevar a la presencia de productos químicos tóxicos absorbidos en la superficie que puede tener efectos nocivos para usos médicos.⁴

La síntesis verde proporciona un adelanto sobre el método químico y físico, es económicamente rentable, amigable con el medio ambiente, es fácilmente escalable para síntesis a gran escala y en este método no hay necesidad de utilizar alta presión, energía, temperatura y productos químicos tóxicos.⁴

Se han sintetizado nanopartículas de platino esféricas dentro de las células bacterianas de la cianobacteria filamentoso *Plectonema boryanum*.⁵ También se han sintetizado nanopartículas de oro y plata mediante extractos del árbol *Cinnamomum camphora*, obteniendo partículas menores a 50nm en ambos casos.⁶ Otros investigadores han utilizado el extracto de guayaba *Psidium guajava* para inhibir el crecimiento de las nanopartículas de oro obteniendo partículas menores de 25nm.⁷

También se ha utilizado la *Gardenia jasminoides Ellis* con el fin de sintetizar nanopartículas de paladio desde la sal metálica de cloruro de paladio a diferentes temperaturas, desde 40 a 90°C. Se obtuvieron nanopartículas menores a 20nm con buena dispersión.⁸ El funcionamiento catalítico de las nanopartículas de paladio fue evaluado en una hidrogenación de p-nitrotolueno.

La catálisis demostró una conversión de 100% bajo condiciones de 5 de MPa, 150 °C por 2 horas. La selectividad de la p-metil-ciclohexil-amina alcanzó un 26.3%. El catalizador fue reciclado cinco veces sin aglomeración y una actividad catalítica intacta.⁸

La figura 1.3 muestra resultados de diferentes investigaciones que utilizaron biorreductores para obtener nanopartículas de plata, e indican su tamaño promedio de partícula obtenido.

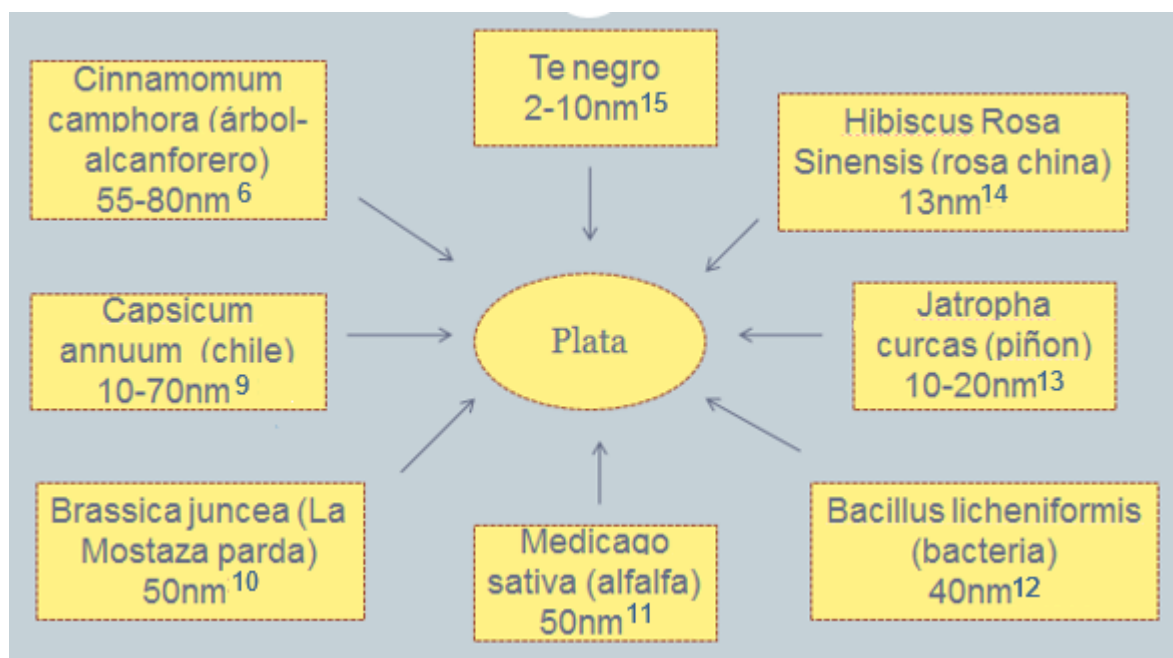


Figura 1.3. Biorreductores utilizados para la obtención de nanopartículas de plata y sus diferentes tamaños de partícula.

La figura 1.4 muestra diferentes biorreductores utilizados para obtener nanopartículas de oro y su tamaño promedio de partícula.

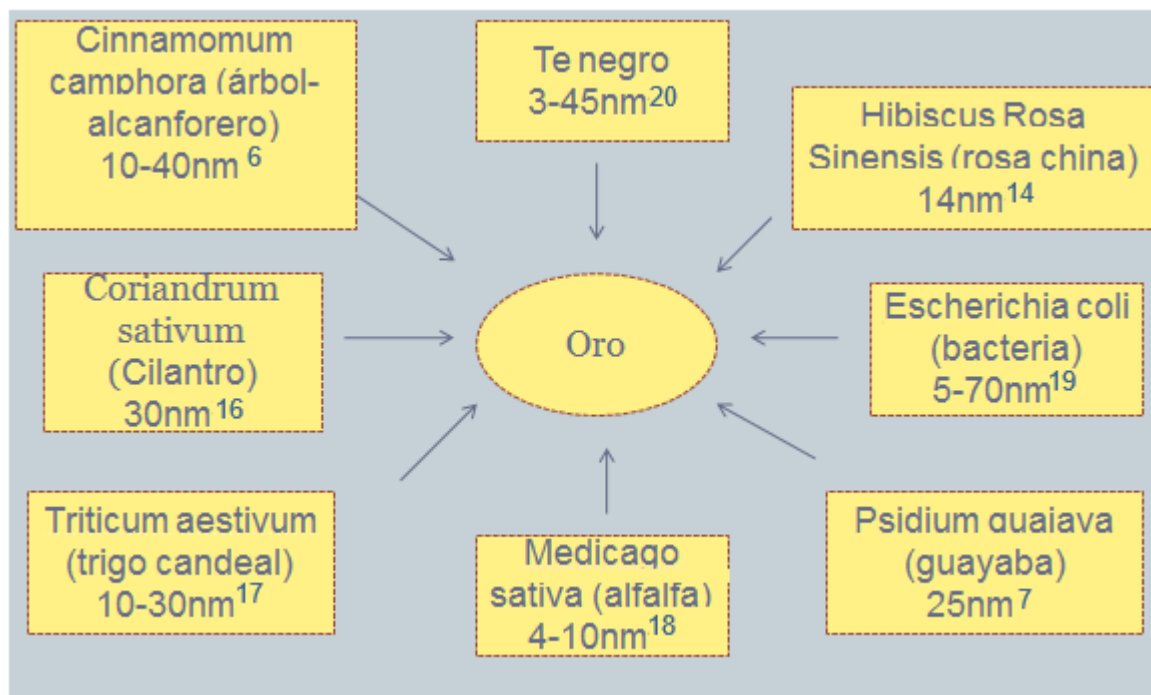


Figura 1.4. Biorreductores utilizados para la obtención de nanopartículas de oro y sus diferentes tamaños de partícula

1.5. Nanocompositos y Bionanocompositos.

Los nanocompositos contienen nanopartículas metálicas y/o semiconductoras dispersadas en diversos materiales en estado sólido, pero la mayor limitación de estos materiales es la dificultad de controlar las microestructuras durante el proceso de síntesis. Importantes propiedades nanoestructurales incluyendo el tamaño, distribución espacial y el espesor de los nanocompositos, son esencialmente determinantes en las propiedades y la efectividad de los nanocompositos. La ventaja potencial del sistema metal/polímero es que el tamaño y la distribución de las nanopartículas de metal pueden ser realmente controlados, basándose en las propiedades termoplásticas del polímero "anfitrión".

Los bionanocompositos representan un grupo emergente de materiales nanoestructurados híbridos. Están formados por la combinación de polímeros naturales y sólidos orgánicos presentando al menos una dimensión en la escala nanométrica. Similar a los nanocompositos convencionales, los cuales incluyen polímeros sintéticos, estos materiales biohíbridos también demuestran una mejora en las propiedades estructurales y funcionales de gran interés para diferentes aplicaciones.



En la naturaleza muchos materiales son porosos incluyendo, madera, corcho, hueso, etc. o incluso el esqueleto de los organismos más simples. La mayoría de los materiales sintéticos son también porosos. Sin embargo la evolución de las estructuras porosas naturales es complicada y compleja, el principio del mínimo consumo de material y masa para una estabilidad óptima de toda la estructura gobierna el proceso de formación. Además los materiales tienen que estar óptimamente adaptados para el uso deseado.²

Las propiedades inherentes a los biopolímeros, es que la biocompatibilidad y la biodegradación, abren nuevos prospectos para estos materiales híbridos con una especial incidencia en la medicina regenerativa y los materiales amigables con el ambiente. La porosidad de las matrices de los nanocompositos es suficiente para permitir al substrato enzimático difundirse, pero atrapa eficientemente a la enzima, creando un ambiente favorable para mantener su actividad, incluso incrementando su estabilidad en dos órdenes de magnitud. Entre otros, ha sido reportado que el lisosoma es capaz de precipitar sílica o titania amorfa, la cual atrapa la enzima, dejando un biomaterial funcional con actividad antimicrobial. Estos trabajos abren la oportunidad para los nanocontenedores o nanorreactores usando sólidos porosos que encierra esta clase de biopolímeros funcionales.

El efecto protector de la matriz inorgánica y el incremento de la estabilidad térmica son las principales ventajas de las enzimas basadas en bionanocompositos, la cual parece ser una nueva alternativa para el clásico método de inmovilización para el desarrollo los depósitos mejorados, desde biosensores hasta biorreactores enzimáticos.

También se han utilizado los materiales como la calcita (CaCO_3) y las hidroxiapatitas (mayor componente de huesos y dientes) en el tratamiento de aguas residuales, como sorbetes de metales pesados. El carbono soportando nanopartículas de platino, fue preparado y probado como catalizador en celdas de combustible.^[21-23]

En el pasado se ha estudiado la celulosa como bionanocomposito dado que la celulosa es un carbohidrato naturalmente rico en oxígeno conteniendo unidades de anhidroglucosa unidas por un puente de hidrógeno para formar una cadena molecular lineal. Las fibras naturales de celulosa tienen una estructura porosa y están compuestas por microfibras de 10- 30nm de ancho y están conectados entre ellos en tres dimensiones. Esta morfología puede proporcionar una reacción única basada en la síntesis de partículas, permitiendo una mejora en el acceso de las moléculas incorporadas en el centro catalítico, en comparación con las películas nanoporosas. El tamaño y



la distribución espacial son controlados ajustando parámetros sintéticos como la concentración de los iones metálicos. Bajo condiciones óptimas, fueron obtenidas nanopartículas metálicas monodispersas. Los resultados obtenidos se deben a dos factores. El primero es que las estructuras nanoporosas y la alta densidad de oxígeno en las fibras de celulosa constituyen un nanoreactor muy efectivo para esta síntesis de nanopartículas metálicas²³.

El nanoporo es esencial para la introducción del ion metálico, la reducción en las fibras de celulosa y para remover los productos innecesarios en las fibras. El oxígeno del éter y el grupo hidroxilo estabiliza las nanopartículas metálicas.²³

Se ha reportado la síntesis de nanopartículas de platino utilizando hexil-amina, también se ha comprobado la habilidad del polietilen-imina PEI, del mismo modo se ha utilizado polielectrolitos débiles, como Poli(ácido acrílico) (PAA), para construir láminas de múltiples capas secuencialmente adsorbidas como agente envolvente para formar complejos con Ag y Pt; estos métodos nos proporciona una herramienta versátil para la formación de láminas que contengan nanopartículas

Recientemente se ha desarrollado un nuevo método para intercambio de iones para incorporar iones metálicos en láminas de óxidos metálicos. Las láminas ultradelgadas son ensambladas en superficies planas y en substratos curvos de alcóxidos metálicos mezclados mediante el proceso sol-gel. Este proceso tiene dos pasos esenciales, en intercambio de iones y la subsecuente reducción de nanopartículas con plasma de H₂ a bajas temperaturas. El plasma a baja temperatura es un método limpio y seco que ha sido utilizado para modificar las superficies del material a fondo al menos a 100nm.

Una variedad de iones metálicos pueden ser colocados en pequeñas láminas simplemente por el proceso de intercambio de iones. Si se mantiene el mismo material receptor, la misma sal, el solvente, y temperatura, pero cambiando la concentración del material captador (ácido poliacrilático de sodio) con respecto a los iones de platino produce diferentes formas en las nanopartículas de platino.^[3,24-26]



Para procesos industriales la partícula es soportada en materiales tales como alúmina, sílica, óxido de titanio o carbón; impregnando este sustrato con soluciones de la sal metálica correspondiente. Seguido del apropiado proceso de reducción, transformando la sal en nanopartículas de valencia cero. Tal proceso produce partículas de varios tamaños. También se han soportado partículas en polímeros, proteínas, celulosa, nylon, microesferas, fibras de polianilina y fibras de poli vinil-piridina. [27-30] Se ha reportado como material anfitrión a la sílica mesoporosa y con una estructura de canales ordenados. Obteniendo un tamaño de partícula de 25 nm. Se ha estudiado la celulosa como bionanocomposito dado que la celulosa es un carbohidrato naturalmente rico en oxígeno. [2,32-34]

1.6. Platino

Se trata de un metal de transición blanco grisáceo, brillante, precioso, pesado, maleable y dúctil. Es resistente a la corrosión y se encuentra en distintos minerales, frecuentemente junto con níquel y cobre; también se puede encontrar como metal. El platino es relativamente resistente al ataque químico, tiene unas buenas propiedades físicas a temperaturas altas, y buenas propiedades eléctricas. Esto ha hecho que se utilice en distintas aplicaciones industriales. Por ejemplo, se puede emplear como electrodo, en contactos electrónicos, etc.

El platino no se oxida con el aire, pero puede reaccionar, dependiendo de las condiciones, con cianuros, halógenos, azufre, plomo, silicio y otros elementos, así como con algunos óxidos básicos fundidos. Las láminas metálicas, especialmente sobre soportes tales como el carbón vegetal o la alúmina, sobre los que se absorben y reducen las sales metálicas, *in situ*, bajo condiciones específicas, se usan mucho como catalizadores para un intervalo extremadamente amplio de reacciones en fase gaseosa o en solución.

El platino o sus aleaciones se usan en joyería, equipamiento de laboratorio, contactos eléctricos, empastes y como catalizador. Como catalizador, uno de los mayores usos del platino es en la transformación de los hidrocarburos. Sin embargo, existen cuando menos 70 reacciones de oxidación-reducción y descomposición, que son catalizadas por el platino metálico³⁵.

Recientemente, nanopartículas de platino coloidales han sido usadas como catalizadores y fotocatalizadores en solución. Partículas de platino en coloides acuosos son principalmente preparados mediante la reducción de una sal de platino mediante hidrógeno, fotoquímica, pulso radiolítico, o métodos térmicos. [25,35,36]



1.7. Hueso bovino

El hueso es un órgano firme, duro y resistente que forma parte del endoesqueleto de los vertebrados. Está compuesto principalmente por tejido óseo, un tipo especializado de tejido conectivo constituido por células, y componentes extracelulares calcificados. Los huesos también poseen cubiertas de tejido conectivo (periostio) y cartílago (carilla articular), vasos, nervios, y algunos contienen tejido hematopoyético y adiposo (médula ósea).

Con una estructura interna compleja pero muy funcional que determina su morfología, los huesos son plásticos y livianos aunque muy resistentes y duros. La constitución general del hueso es la del tejido óseo. Si bien no todos los huesos son iguales en tamaño y consistencia, en promedio, su composición química es de un 25% de agua, 45% de minerales como fosfato y carbonato de calcio y 30% de materia orgánica, principalmente colágeno y otras proteínas. Así, los componentes inorgánicos alcanzan aproximadamente 2/3 del peso óseo (y tan sólo un 35% es orgánico).

La hidroxiapatita está formada por fosfato de calcio cristalino ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Representa un depósito del 99% del calcio corporal y 80% del fósforo total. Constituye alrededor del 60-70% del peso seco del tejido óseo, haciéndolo muy resistente a la compresión.

Lin e investigadores [37] reportan una síntesis de nanopartículas de platino usando hueso como soporte, en donde se utilizaron los grupos ^-OH como agentes reductores, también reporta que el nanomaterial obtenido demuestra una alta y relativamente estables actividad en la reducción catalítica de p-nitrofenol. Actualmente, la celulosa ha sido estudiada como templete dado que es un material rico en oxígeno conteniendo unidades de anhidroglucosa, unidos por un puente de hidrógeno para formar una cadena molecular lineal [38]. Los huesos, sin embargo, están constituidos en su mayoría por hidroxiapatita, le cual exhibe una gran densidad electrónica debido a sus grupos OH^- y PO_4^{3-} . Con la interacción de esta densidad electrónica, los iones metálicos pueden ser anclados al biosoporte.



Características favorables del soporte:

- Buena resistencia a ácidos y bases.
- Resistente a altas temperaturas.
- Material mesoporoso.
- Fácil obtención y tratamiento.
- El soporte es muy barato, es un material de desecho, biodegradable y renovable.

1.8. Catálisis.

Un catalizador es la sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin consumirse. El catalizador puede reaccionar para formar un intermediario, pero se regenera en un paso subsecuente de la reacción. Un catalizador acelera una reacción al involucrar una serie de pasos elementales con cinéticas más favorables que aquellas que existen en su ausencia. Un catalizador disminuye la energía de activación, para la reacción directa como.

El aumento en la proporción de átomos superficiales con un tamaño de partícula decreciente, comparada con metales en bulto hace que las partículas de metal pequeñas se vuelvan altamente reactivas en la catálisis, como los átomos superficiales son el centro activo del proceso elemental de catálisis. Entre los átomos superficiales, aquellos colocados en los bordes o las esquinas son más activos que aquellos que están en plano. El porcentaje de átomos en los bordes o esquinas también incrementa con la disminución de tamaño; y debido a esto se prefieren las partículas metálicas muy pequeñas.

Para procesos industriales la partícula es soportada en materiales tales como alúmina, sílica o carbón; impregnando este substrato con soluciones de la sal metálica correspondiente. Seguido del proceso de reducción, transformando la sal en nanopartículas de valencia cero. Tal proceso produce partículas de varios tamaños. El uso de los nanomateriales está determinado por sus propiedades mecánicas y químicas. [3,39-40]

Se ha reportado el uso de Pt soportado en CaCO_3 como catalizador en una reacción de hidrogenación del 2-butino-1-4-diol para obtener butano 1-4-diol a 80°C , donde se reporta una conversión del 100% y una selectividad máxima del 70%. Nanopartículas metálicas de platino soportadas fueron también muy activas y selectivas en la oxidación de CO, alcoholes, alquenos y otros compuestos incluyendo la oxidación de precursores vitamínicos, y la deshidrogenación de



metil-ciclohexano. [41-43] En la investigación de Talker [41] se tenía una selectividad del 83% utilizando CaCO_3 pero al agregar NH_3 a la reacción la selectividad aumento al 100% lo cual indica que la reacción de 2-butino-1,4-diol aumenta mucho la selectividad en medios básicos.

1.9. Caracterización.

1.9.1. Introducción a la caracterización.

Uno de los factores que más han contribuido a la mejora de la calidad de vida actual es el desarrollo de nuevos materiales que han revolucionado el mundo que nos rodea. Estos materiales tienen que ser analizado y caracterizado para que nos permita mantener un control adecuado de su calidad, para asegurarnos que cumple con las propiedades y características deseadas, y que, al mismo tiempo, nos permita determinar mejor las causas de su comportamiento.

Para comenzar el tema de la caracterización de los materiales se tiene que definir diversos términos:

Análisis.- es la distinción de las partes de un todo hasta llegar a conocer sus principios y elementos.

Caracterización.- es la determinación de los atributos peculiares de un material de modo que permita distinguir de los demás.

Muestra.- es un fragmento disponible y representativo de una realidad primaria.

Química analítica cualitativa.- proporciona información respecto a las especies atómicas y moleculares o los grupos funcionales existentes en la muestra.

Química analítica cuantitativa.- proporciona información respecto a la cantidad relativa y absoluta de uno o varios de estos componentes.

Análisis semi-cuantitativos.- se comparan una serie de muestras y determina únicamente en cuales la cantidad de uno de los componentes es mayor y en cual es menor. Se trata de un análisis cuantitativo de baja precisión, pues no es necesario determinar la cantidad exacta sino solo su orden de magnitud con respecto a las demás muestras.

Para llevar a cabo un análisis, los instrumentos constan de cinco componentes fundamentales:

- 1.- Generación de señal o estímulo.- Para que la muestra genere la señal analítica, es necesario estimularla con otro tipo de señales; el dispositivo que la genera se denomina fuente.
- 2.- Acondicionamiento de la señal estímulo.- En muchas técnicas, la señal estímulo que genera la fuente disponible no es adecuada para generar la señal analítica que requiere el análisis; en estos casos es necesario acondicionar dicha señal.
- 3.- Generación de la señal analítica.- Cuando la señal estímulo acondicionada interacciona con la muestra, se produce la señal analítica.
- 4.- Acondicionamiento de la señal analítica.- La interacción de la señal estímulo con la muestra da lugar a la producción de diferentes señales que enmascaran la señal analítica, por lo que es necesario un tratamiento adecuado para obtener únicamente la que se de interés para un determinado analito.
- 5.- Conversión de la señal analítica.- Una de las capacidades más importantes de los instrumentos es su capacidad de transformar la señal analítica en otro tipo de señal que un ser humano pueda comprender⁴⁴

En la Figura 1.5 se muestra la interacción entre las señales con la muestra, el punto central representa la muestra, las flechas que se dirigen hacia ella son las señales estímulo y las que salen son las muestras analíticas. En las técnicas de análisis espectroscópico (mayoría de las técnicas) las señales pueden ser de 7 tipos diferentes: fotones, electrones, iones, partículas neutras, calor y campo (eléctrico y magnético).

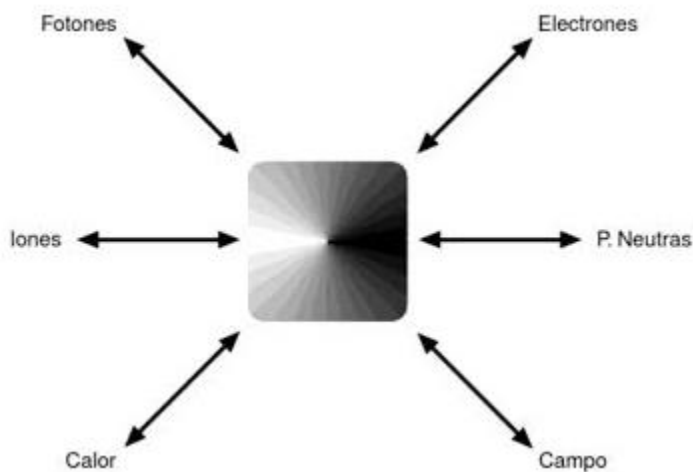


Figura 1.5 Diagrama de Propst⁴⁴



De acuerdo al acondicionamiento de la señal emitida y los tipos de detectores usados se pueden clasificar las técnicas:

Absorción de radiación.- la señal de estímulo es también un haz de electrones, el cual se absorbe de manera diferente en función del analito presente en la muestra. (Microscopía electrónico de transmisión TEM)

Emisión de radiación.- igualmente la muestra emite de electrones, pero estos son de diferente energía de los incidentes o la señal estímulo es de naturaleza distinta. Microscopía electrónico de barrido (SEM). La energía de los electrones emitidos es diferente de la de la señal de estímulo.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). La señal estímulo son fotones de rayos X, y la muestra emite electrones.

1.9.2. Información obtenida

Se clasifican las técnicas según la información obtenida sobre la composición, estructura, textura o su superficie de la muestra.

1.- Composición.- Nos proporcionan información sobre la composición del material, analizan la naturaleza de las unidades básicas que lo componen. El análisis químico elemental proporciona información sobre qué átomos y en que proporciones forman partes de la muestra.

2.- Estructura.- Proporcionan información sobre la distribución en el espacio de los átomos o los iones presentes en la masa del material. Nos pueden decir el tamaño y la forma, la fase cristalina, estructuras moleculares y la coordinación y valencia.

Proporcionan información sobre la morfología de la superficie de las diferentes partículas de las que está formada una muestra sólida. Esta morfología se ve reflejada en la distribución espacial de los huecos y poros, así como su cuantificación. Puede medir el tamaño y forma, la superficie específica y su porosidad.

3.- Superficie.- Proporciona información de composición y estructura, pero limitada únicamente a la superficie externa



1.9.3. Microscopía electrónica

1.9.3.1. Introducción

El examen microscópico suele proporcionar información de fundamental importancia en la investigación analítica de un gran número de sustancias. Con frecuencia, los datos obtenidos mediante este examen no pueden ser aportados por ningún otro método de estudio. Los microscopios proporcionan una evidencia confirmatoria de primer orden, aún en aquellos casos en que ya sean satisfactorios los resultados obtenidos mediante la aplicación de las técnicas analíticas de tipo físico o químico, pues se enfocan los problemas bajo un ángulo diferente, con lo que la confirmación de los datos es más valiosa que la que se obtendrá mediante la repetición de los análisis previamente aplicados.⁴²

1.9.3.2. Microscopio electrónico.

Los microscopios electrónicos son instrumentos que utilizan un rayo de electrones altamente energéticos para examinar objetos muy pequeños. Este proceso puede brindar información de la morfología, topología y cristalografía.

- **Morfología.**- Es la forma y el tamaño de las partículas sobre un objeto.
- **Topografía.**- Son las características superficiales de un objeto o “cómo luce”, incluyendo su textura.
- **Cristalografía.**- Describe como los átomos están arreglados en un objeto. Tal vez estén ordenados en un enrejado regular, produciendo un cristal, o tal vez estén desorganizados, en cuyo caso se diría que es amorfo. La forma en la que los átomos están ordenados puede afectar las propiedades del material, tales como la conductividad, propiedades eléctricas y fuerza.

Los microscopios electrónicos fueron desarrollados debido a que los microscopios ópticos están limitados por la física de la luz a un aumento de 500x o 1000x y a una resolución de 0.2 micrómetros. A principio de los años 30s este límite teórico fue alcanzado. El microscopio electrónico de transmisión fue el primer tipo de microscopio electrónico desarrollado. Utiliza un haz de electrones en lugar de luz para enfocar la muestra consiguiendo aumentos de 100.000x.¹



1.9.3.3. Microscopía electrónico de barrido.

El Microscopía electrónico de barrido (o SEM, de *Scanning Electron Microscopy*), es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que éstas sean conductoras.

Por lo general, en el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras que se pueden percibir en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o pantalla de computadora. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres ejes fundamentales:

- Fuente de electrones que ilumina la muestra.
- Lentes electromagnéticas que dirigen el haz de electrones hacia la muestra de la manera más conveniente.
- Sistema que capta los efectos de dicho haz al incidir sobre el espécimen y los visualiza.

Sistema de formación del haz. Un buen haz de electrones debe de tener las siguientes condiciones:

1. Que sea lo más monocromático posible, para obtener una imagen libre de aberración cromática.
2. Que sea muy energético, de manera que se aumente el poder de resolución.
3. Que sea intenso (para obtener una buena visibilidad).
4. Que tenga sección transversal pequeña.

Existen varias formas de obtener electrones:

- Foto-emisión
- Emisión secundaria
- Emisión de campo
- Emisión termiónica



De estas, la emisión de campo es la más apropiada por tener el haz más homogéneo de todas las formas de obtener electrones; pero la emisión termiónica es la más utilizada, ya que los electrones emitidos termiónicamente tienen velocidades muy semejantes, lo que produce mayor homogeneidad en la distribución de velocidades del haz formado con ellos; así nos apegamos a la condición número 1. El haz de electrones es acelerado con una energía entre 2 y 40 kV. El microscopio electrónico de barrido utilizado en la presente investigación utiliza la emisión termiónica para obtener el haz de electrones.

Es sabido el hecho de que un electrón en un metal a 0°K no puede escapar del pozo de potencial que represente la superficie (E_s), a menos que se le proporcione una energía mínima igual a la diferencia entre E_s y energía de Fermi (E_F). A este valor se le llama función de trabajo (W). A medida que la temperatura del metal se aumenta, la distribución de energía cambia, de manera que con mayor energía E_F empiezan a ocuparse, cuando se llega a una temperatura T_0 , se ocupan estados más energéticos que E_s , y entonces los electrones en esta situación pueden salir del sólido.

Supóngase que además se aplica un campo eléctrico extremo. El efecto de esto es reducir la función del trabajo considerablemente (equivalentemente “aumentar” la energía de Fermi). El sistema de vacío es necesario puesto que sin él los electrones viajarían a través del microscopio solo algunos milímetros, ya que son fuertemente dispersados por el aire a presión atmosférica.⁴⁵

Lentes electromagnéticas: Los dispositivos diseñados para dirigir y enfocar haces de partículas cargadas se llaman “lentes” y existen básicamente dos tipos de ellas: las electrostáticas y las electromagnéticas.

Los electrones acelerados son moldeados por una serie de lentes electromagnéticas dispuestas en serie que se distinguen según su función:

- Condensadoras: su misión es afinar el haz, definiendo su tamaño y el nivel de convergencia.
- Objetivo: forman la imagen inicial del espécimen.
- Intermedia: aumenta la imagen inicial y define el foco.
- Proyectoras: junto a la intermedia, proporcionan el nivel de aumento de la imagen inicial.

Además de las lentes, existen diversas bobinas electromagnéticas que se encargan de desplazar el haz longitudinalmente cuando es necesario.⁴⁶

Sistema de formación de imágenes: Interacciones entre el haz electrónico y el sólido.

Al incidir un haz de electrones sobre un material pueden ocurrir varios procesos, todas las señales que nos envía el sólido pueden ser detectados y amplificados por medio de dispositivos adecuados a cada caso; la importancia del asunto, es que cada uno de los fenómenos provee distinta información del material estudiado, a continuación mencionaremos algunos de estos fenómenos.⁴⁵

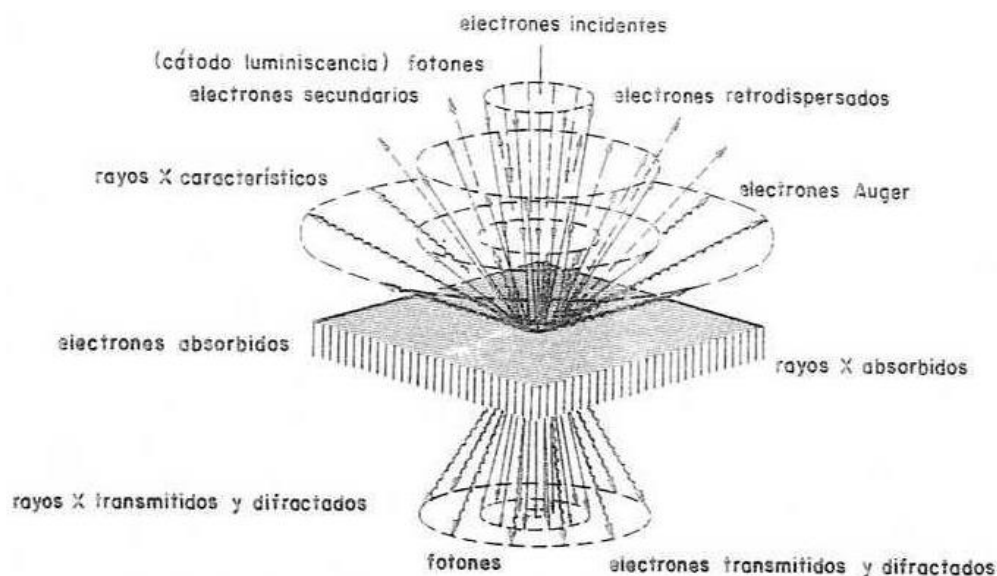


Figura 1.6. Reacciones e interacciones de un haz electrónico incidiendo en un sólido.⁴⁷

a) *Electrones retrodispersados*. Se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra; por lo tanto, su energía está muy cercana a la del haz incidente. Estos eventos se llevan a cabo muy cerca la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá de la posición del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si barreos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un ángulo dado (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía de la topografía superficial de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra.^[45-47]



b) *Electrones secundarios*. Son originados en el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para *saltar* fuera de la muestra, y se caracterizan por tener un espectro de energía comparativamente bajo en relación con el haz inicial. Pueden ser recolectados colocando una placa a potencial positivo a un lado de la muestra de manera que los electrones retrodispersados no se desvíen mucho. En realidad no todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que existen también electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas, aunque no existe manera de distinguir los unos de los otros por lo que todos los electrones de baja energía son clasificados como secundarios.

La emisión de electrones secundarios depende tanto de la densidad como topología del sólido (y un poco de cristalografía), por lo que podemos formar con ellos imágenes parecidas a las de electrones retrodispersados. ^[45-46]

c) *Electrones absorbidos*. Los electrones que pierden tal cantidad de energía que no pueden salir del sólido pueden ser detectados si ponemos electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a la tierra. Cualquier incremento local en el número de electrones que abandonan el sólido (dispersados o emitidos) causa el decremento correspondiente en la corriente de absorbidos, por lo que la detección de estos electrones produce un contraste complementario al obtenido por a) y b), al barrer la superficie de la muestra. Además si alternativamente aplicamos una tensión a los electrodos, los nuevos portadores de carga producirán cambios locales en la conductividad de la muestra, de manera que esta técnica puede ser usada para examinar con éxito variaciones en la resistividad en juntas semiconductoras. ⁴⁵

d) *Electrones Auger*. Cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa. Estos son los llamados electrones Auger, y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.



e) *Rayos X*. En el proceso descrito anteriormente, el exceso de energía también puede ser balanceada mediante la emisión de rayos X; éstos son característicos de cada elemento de la muestra, por lo que se utilizan para obtener información sobre la composición de la muestra. A diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra.

Existen dos tipos de detectores de rayos X en el microscopio electrónico de barrido, los más usuales son el espectrómetro por dispersión de energía de rayos X (EDS), que fue utilizado en este trabajo, y el espectrómetro por dispersión de longitud de onda (WDS). El WDS es adecuado para realizar análisis cuantitativos de gran precisión. El EDS constituye un sistema menos complejo mecánicamente que el sistema de WDS. El EDS utiliza un dispositivo semiconductor de alto vacío y utiliza nitrógeno líquido.

La técnica utiliza los rayos X que son emitidas de la muestra durante el bombardeo por el haz electrónico para caracterizar su composición elemental. Se pueden analizar regiones de hasta 1 μm . se pueden detectar elementos con número atómico desde el berilio hasta el uranio. El EDS separa los rayos X característicos producidos por la interacción del haz de electrones sobre los electrones de la muestra, dependiendo de su energía, esto se realiza mediante un detector cristalino sólido Si(Li).

Finalmente el detector de Si(Li) del EDS mide el número de rayos X emitidos contra su energía. Se obtiene un espectro de dispersión de energías, generalmente presentado como histograma de la energía en KeV contra la cuenta relativa de rayos X detectados, en donde se puede analizar las relaciones cuantitativas y cualitativas de los elementos presentes en la muestra^[46,48]

Formación de la imagen.

De los fenómenos mencionados anteriormente se puede inferir que tenemos dos posibles maneras de formar una imagen, una consiste en enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra y barrer la superficie de la misma, moviendo el haz, y detectando en cada zona una intensidad promediada; esto es lo que se llama microscopía electrónica de barrido (“scanning microscopy”). La otra consiste en iluminar un área relativamente grande de la muestra con un haz fijo y adaptar un sistema electro-óptico para la amplificación de la imagen; esto es lo que se conoce como microscopía electrónica convencional.

Ambos sistemas pueden ser usados en microscopía de transmisión, y el instrumento adopta los nombres de microscopía electrónico de barrido-transmisión (STEM) y microscopía electrónico de transmisión convencional (CTEM) respectivamente. Ante todo, debemos enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra ($\sim 100\text{Å}$) esto lo hacemos colocando el área de observación en el foco de una lente (objetivo), los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados (ver figura 3.2), en general estos son cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente (ganancia de hasta 10^5) y se utiliza para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos (TRC), de manera que se establece una correspondencia 1:1 entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo.

La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador de barrido que refleja tanto al haz incidente como al haz de TRC sincrónicamente (aunque la desviación de este último es mayor) de manera que cada punto de área barrida de la muestra corresponde otro en la pantalla. La amplificación viene dada entonces como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente de la muestra.⁴⁵

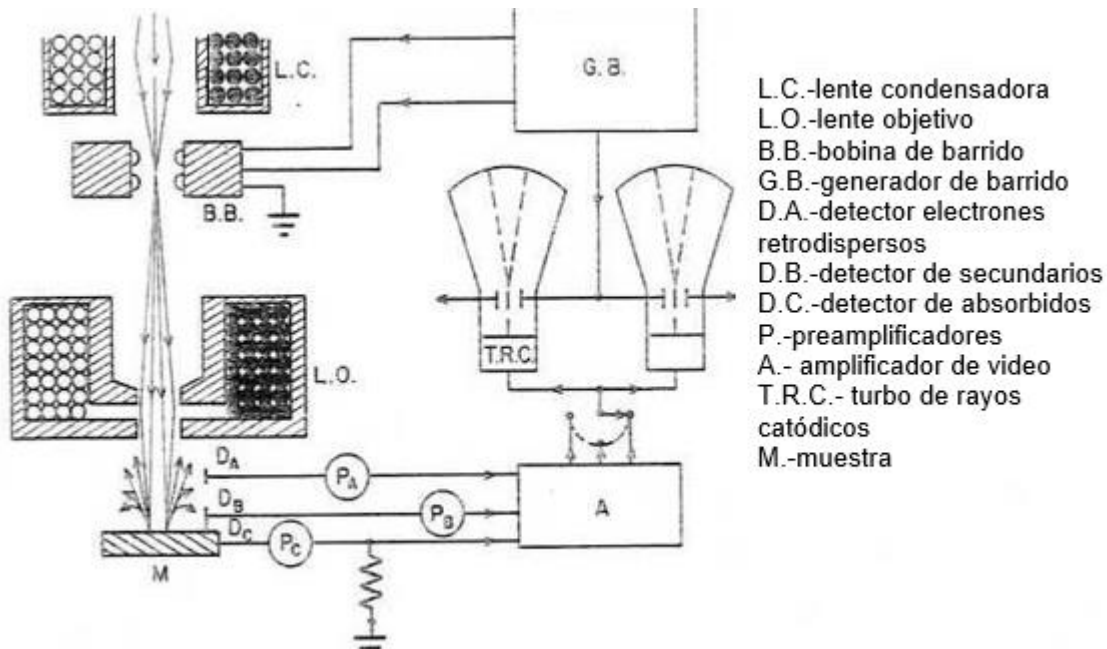


Figura 1.7. Diagrama del Sistema de Formación de Imágenes en un microscopio electrónico de barrido.⁴⁵



1.9.3.4. Microscopía electrónico de transmisión

En microscopía de transmisión, al utilizar especímenes muy finos, se producen además las siguientes reacciones:

Electrones transmitidos o no dispersados: Son los que atraviesan la muestra limpiamente sin interactuar con ella. Son inversamente proporcionales al grosor de la muestra y producen las zonas más claras o brillantes de la imagen de transmisión.

Electrones dispersados elásticamente: Aquellos que son desviados de su trayectoria original por los átomos de la muestra sin pérdida de energía, y posteriormente transmitidos a través de ella. En materiales cristalinos, estos electrones son desviados en un ángulo fijo que viene marcado por la longitud de onda del haz y la distancia entre los planos atómicos de la muestra (Ley de Bragg), proporcionando imágenes de difracción de electrones que revelan valiosos detalles sobre la estructura espacial de los átomos en la muestra observada. La interferencia de estos electrones con los transmitidos aumenta dramáticamente el contraste y son esenciales para obtener imágenes de alta resolución (HRTEM).

Electrones dispersados inelásticamente: Aquellos que son desviados de su trayectoria original por los átomos de la muestra con pérdida de energía, siendo posteriormente transmitidos o bien dispersados de nuevo. Los que son dispersados por segunda vez elásticamente forman las llamadas líneas de Kikuchi, de gran importancia en el estudio de estructuras cristalinas. Estos electrones también son utilizados en espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), que proporciona información tanto de los elementos presentes en la muestra como de la naturaleza de sus enlaces

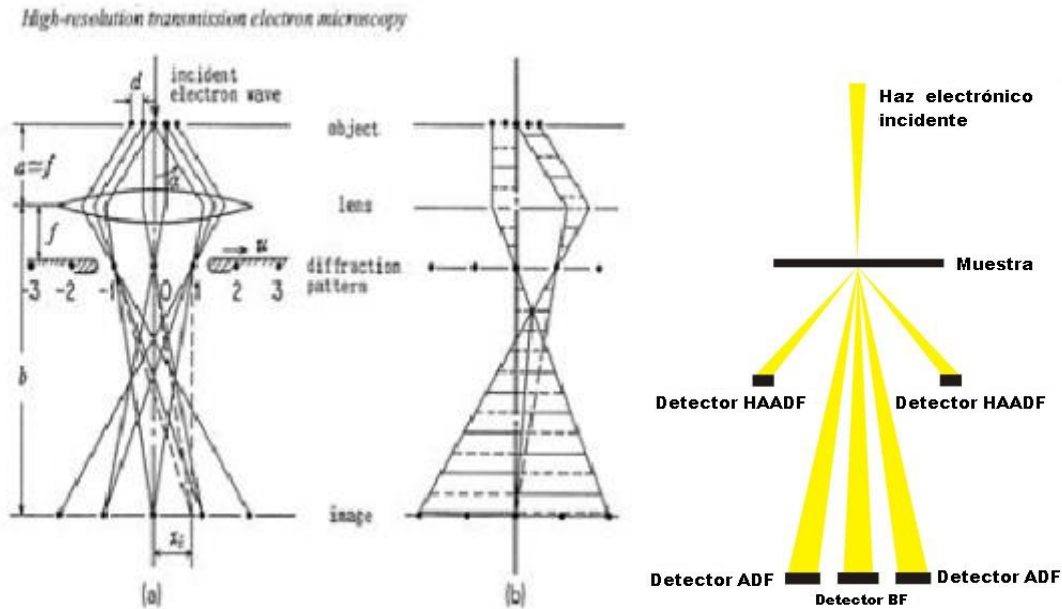


Figura 1.8 Incidencia de un haz electrónico con la muestra

En comparación con microscopía convencional, HRTEM no utiliza las amplitudes, es decir absorción por la muestra, para la formación de la imagen. En su lugar, el contraste se presenta de la interferencia en el plano de imagen de la onda de electrón con sí mismo. Debido a nuestra inhabilidad de registrar la fase de éstos, medimos generalmente la amplitud resultante de esta interferencia, no obstante la fase de la onda del electrón todavía lleva la información sobre la muestra y genera contraste en la imagen, así las fases conocidas ponen en contraste la proyección de la imagen. Esto, no obstante es verdad solamente si es la muestra es lo bastante delgada de modo que las variaciones de la amplitud afecten solamente levemente a la imagen (la aproximación débil supuesta del objeto de la fase, WPOA). La interacción de la onda de electrón con la estructura cristalográfica de la muestra no se entiende aun, pero una idea cualitativa de la interacción puede ser obtenida fácilmente. Cada electrón de la proyección de imagen obra recíprocamente independientemente con la muestra. Sobre la muestra, la onda de un electrón se puede aproximar como incidente de la onda plana en la superficie de la muestra. Mientras que penetra la muestra, es atraída por los potenciales atómicos positivos de los corazones del átomo, y los canales a lo largo de las columnas de los átomos de la red cristalina (modelo del estado). Al mismo tiempo, la interacción entre la onda de electrón en diversas columnas del átomo lleva a la difracción de Bragg.



Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

Se han desarrollado otros tipos de microscopios electrónicos. La microscopía electrónico de barrido y transmisión (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) combina los elementos de un SEM y un TEM, y puede mostrar los átomos individuales de un objeto. El microanalizador de sonda de electrones, un microscopio electrónico que cuenta con un analizador de espectro de rayos X, puede analizar los rayos X de alta energía que produce el objeto al ser bombardeado con electrones. Dado que la identidad de los diferentes átomos y moléculas de un material se puede conocer utilizando sus emisiones de rayos X, los analizadores de sonda de electrones no sólo proporcionan una imagen ampliada de la muestra, como hace un microscopio electrónico, sino que suministra también información sobre la composición química del material



Otras técnicas que se pueden realizar mediante STEM son:

Campo oscuro: Así los elementos más pesados dispersan fuertemente (mayor contraste) comparado con los elementos ligeros (menor contraste).

HRTEM (Microscopía electrónica de alta resolución): modo de imagen en el que se revela la red cristalina de las muestras mediante la interferencia constructiva de determinados electrones difractados con los transmitidos sin dispersión, lo que aumenta el contraste producido por los planos cristalinos. Permite obtener imágenes que se corresponden directamente con la estructura atómica de la muestra.

Patrón de difracción: El microscopio electrónico de transmisión puede enfocar los electrones desviados en una serie de direcciones preferentes por los materiales cristalinos para que formen una imagen geométrica.

Mapeo elemental: Se puede superponer la intensidad de una línea de emisión característica de un elemento sobre la imagen de barrido para mostrar la distribución de ese elemento en la muestra (conocido como mapa elemental). La técnica STEM-EDS permite realizar mapeos químicos de nanopartículas, un ejemplo de ello es ilustrado en la Figura 1, donde se muestra la distribución química de cada elemento. Para lograr este tipo de análisis se usa la técnica STEM, la cual converge el haz hasta un tamaño de 0.1 nm permitiendo analizar la muestra punto por punto sobre el área seleccionada.^[44-47]

1.9.4. Espectroscopía de fotoelectrónico de rayos X (XPS)

1.9.4.1 Introducción

La espectroscopía fotoelectrónica se basa en el descubrimiento experimental de finales del siglo pasado del efecto fotoeléctrico (Hertz 1887), posteriormente, Einstein en 1905, propuso los principios teóricos mediante la formulación de la ley de conservación de la energía del efecto fotoeléctrico. Sin embargo, a pesar de lo atractivo que resultaba el análisis de energía de ligadura de los electrones mediante la medida de la energía cinética de los fotoelectrones, los primeros instrumentos no se desarrollaron hasta cincuenta años después. Este retraso se debió a la existencia de grandes problemas a nivel experimental como: obtención de radiación



monocromática de alta energía, fabricación de sistemas de ultra alto vacío, necesidad de detectores de alta eficacia y analizadores de buena resolución de energía cinética. En la actualidad, la espectroscopía de fotoelectrones, que se caracteriza por su elevada sensibilidad superficial, se puede aplicar en análisis de multitud de materiales y se utiliza en una gran variedad de campos de estudio como: catálisis, aleaciones, polímeros, cerámica, semiconductores, por nombrar unas pocas de las múltiples aplicaciones.

El análisis más básico de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de una superficie proporcionará la información cuantitativa y cualitativa en todos los elementos presentes (excepto H y He). Sin embargo, si se hace un estudio más profundo se obtiene una información muy rica y detallada sobre la química, la estructura electrónica, la organización y la morfología de una superficie. Así, XPS se puede considerar una de las herramientas analíticas más potentes de las disponibles.

La información que puede aportar la técnica de la superficie de las muestras se puede resumir:

- La identificación de todos los elementos (excepto H y He) presentes en la muestra con concentraciones $>0.1\%$ atómico.
- Determinación semi-cuantitativa de la composición superficial elemental aproximada.
- Información sobre el entorno molecular (estado de oxidación, átomos vecinos, etc.). – -
- Información sobre las estructuras aromáticas o no saturadas, o especies paramagnéticas a partir del estudio de los picos satélites (shake-up)
- Identificación de los grupos orgánicos que se usan reacciones de derivatización.
- Análisis elemental no destructivo hasta profundidades de 10 nm de la muestra y estudio de heterogeneidad en la superficie mediante: (1) medidas XPS a diferentes ángulos y (2) estudio de fotoelectrones con diferentes profundidades del escape.
- Análisis elemental destructivo hasta profundidades de cientos de nanómetros de la muestra usando erosión controlada con iones.
- Variaciones laterales en la composición superficial.
- Identificación de materiales usando espectro de banda de la valencia y de la identificación de los orbitales de enlace.

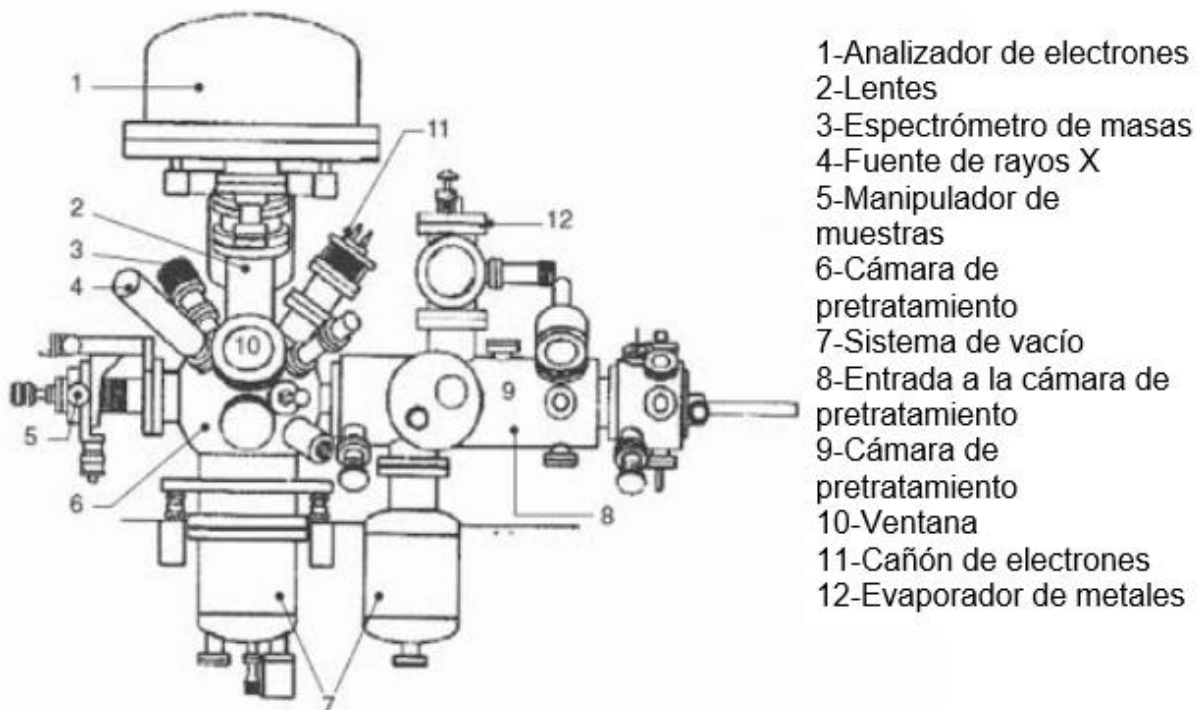


Figura 1.9. Principales componentes de un espectrómetro fotoeléctrico.

1.9.4.2. Principios teóricos

Esta espectroscopia se basa, como todas, en la interacción entre materiales y los fotones, en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Cuando un fotón interactúa con un átomo, pueden ocurrir tres fenómenos diferentes: (1) el fotón puede pasar in ninguna interacción, (2) el fotón puede interactuar con una pérdida de energía parcial (scattering), y (3) el fotón puede interactuar con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón al electrón, dando lugar a la emisión del fotoelectrón del átomo.

La fotoemisión se basa en la irradiación de una muestra con fotones con una energía superior a la ligadura de los electrones de los átomos. Esto hace que los electrones salgan de la muestra con una energía cinética igual a la diferencia de la energía del fotón y la energía de ligadura.



1.9.4.3. Interpretación de espectros

Un espectro XPS se puede considerar como la superposición de un fondo continuo (background) o línea base y una serie de picos fotoeléctricos. El fondo corresponde a la contribución de electrones que han perdido energía en choques inelásticos. Esta línea de fondo se debe eliminar precisamente a cualquier cálculo que se quiera utilizar sobre los picos. El método más utilizado es el Shirley que se basa en que para una energía de ligadura, el valor del fondo es proporcional al área bajo la curva del espectro, siendo más intensa a valores de energía de ligaduras mayores. En un espectro XPS se pueden encontrar diferentes tipos de picos, algunos son básicos de la técnica o del espectrómetro y otros dependen de la muestra el estado de la muestra que lo compone. Algunos de diferentes picos son los fotoeléctricos, los Auger, los satélite y del espectrómetro.⁴⁴



JUSTIFICACIÓN

En la actualidad los sistemas nanoestructurados han sido de gran interés para los investigadores de diversas partes del mundo, esto se debe a sus mejores propiedades físicas y químicas en comparación a sus similares sistemas en bulto. Al disminuir el tamaño de una partícula logras aumentar su eficiencia, logras disminuir costos y también tienes una menor cantidad de desechos. Los sistemas catalíticos tienen una gran importancia en la industria actual y cubren diversos campos desde la petroquímica hasta la medicina, por eso es de vital importancia encontrar un sistema con mejores cualidades, eficiencia y selectividad, para poder mejorar los sistemas actuales y mejorar los sistemas industriales.

Tomando en cuenta lo anterior en esta investigación se desarrolla un sistema donde el soporte de las nanopartículas sea un material amigable con el ambiente, de fácil obtención y tratamiento y de bajo costo. El material utilizado fue el hueso de bovino. Se utilizan dos sistemas de síntesis de nanopartículas, el primero es el método de reducción de sales mediante borohidruro de sodio y el segundo es una biorreducción mediante té de árnica. El segundo sistema es amigable con el ambiente y de muy bajo costo. La síntesis de las nanopartículas se lleva a cabo a temperatura ambiente, las soluciones están diluidas en agua y no se requiere infraestructura muy compleja pretendiendo seguir la tendencia de la química sustentable y ocupar la menor cantidad de recursos y generar la menor cantidad de desechos tóxicos.

HIPÓTESIS

El hueso bovino puede ser usado como biorreactor y soporte para la síntesis de nanopartículas de platino vía reducción química y por biorreducción, las cuales tendrán actividad catalítica en una reacción de hidrogenación.



OBJETIVOS

Objetivo General

Obtener, caracterizar y evaluar catalíticamente un sistema funcional hueso-platino.

Objetivos Específicos

Obtener y caracterizar el sistema hueso-platino mediante reducción química a partir de sales metálicas de platino como precursores y hueso de bovino como soporte.

Obtener y caracterizar el sistema hueso-platino mediante biorreducción a partir de sales metálicas de platino como precursores y hueso de bovino como soporte.

Evaluar la actividad catalítica del sistema hueso-platino en la hidrogenación del 2-butino-1-4-diol.

Establecer el tipo de reducción (química o biorreducción) más recomendable para obtener nanopartículas de platino soportadas en hueso de bovino.

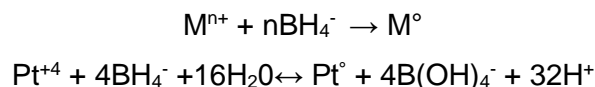
Optimizar los parámetros de síntesis (concentración y tiempo de inmersión) para la obtención de tamaño de partículas de dimensiones nanométricas.

Evaluación de la actividad catalítica del sistema hueso-platino en la reacción de hidrogenación de 2-butino-1-4-diol.



2. Metodología experimental

En el presente trabajo para la síntesis del sistema catalítico hueso de bovino-nanopartículas de platino, se utilizó el método de reducción química de sales metálicas; donde el Cloruro de Platino IV, en una solución acuosa, actuó como sal metálica y Borohidruro de Sodio como agente reductor. La reacción general para la reducción con borohidruro es la siguiente:⁽⁴⁹⁾



Se variaron las concentraciones ($1 \times 10^{-2} M$ y $1 \times 10^{-3} M$ y los tiempos de impregnación del hueso (1, 5, 10, 30 minutos y 30 segundos) en el los reactivos para poder controlar el tamaño, forma y distribución de las partículas.

2.1. Preparación del biosoporte/bioreactor

- Se cortó el hueso de bovino a tamaños más pequeños.
- Se sumergió en agua hirviendo para eliminar residuos de sangre y carne.
- Se lavó con una solución al 10 % de HCl.
- Se lavó con solución al 10 % de NaOH.
- Se pulverizó y se tamizó con malla de 40 mesh quedando listo para su uso posterior.

2.2. Síntesis química

Preparación de las soluciones precursoras y del reductor.

Se prepararon soluciones de $PtCl_4$ y $NaBH_4$ a diferentes concentraciones; para la sal de platino se prepararan soluciones de $1 \times 10^{-3} M$ a $1 \times 10^{-2} M$ y para el reductor $4 \times 10^{-3} M$ a $4 \times 10^{-2} M$. Se pesaron 0.168 g de $PtCl_4$ en 50mL para obtener una solución al $1 \times 10^{-2} M$ y 0.0168g de $PtCl_4$ $1 \times 10^{-3} M$. Para el reductor se pesó 0.0756g de $NaBH_4$ para 50mL en una solución $4 \times 10^{-2} M$ y 0.0151g para 100mL a $4 \times 10^{-3} M$.



Fijación de los iones Pt^{IV} al soporte

Se mezcló una cantidad determinada de polvo de hueso de bovino con la solución de $PtCl_4$; a diferentes tiempos de inmersión (30 segundos, 1, 5, 10 y 30 minutos), finalizado el tiempo se separó el hueso de la solución.

Se enjuagó el polvo de hueso de bovino impregnado con iones Pt^{IV} en etanol por 30s; los iones que no hayan sido anclados fuertemente en el soporte serán removidos.

Reacción de reducción

El soporte impregnado con iones Pt^{IV} se sumergió en la solución de $NaBH_4$ por 30 minutos para reducir los iones a platino metálico. Al terminar el tiempo se filtró la solución.

Lavado

Se enjuagó la muestra con agua deionizada para eliminar los subproductos de la reacción de reducción, se dejó secar la muestra en atmósfera inerte por 24 hrs.

2.3. Biorreducción.

Preparación de las soluciones precursoras y del reductor.

Se prepararon soluciones de $PtCl_4$ a diferentes concentraciones y té de árnica; para la sal de platino se prepararon soluciones de $1 \times 10^{-3} M$ a $1 \times 10^{-2} M$, se pesaron 0.168 g de $PtCl_4$ para 50mL para una solución al $1 \times 10^{-2} M$ y 0.0168g de $PtCl_4$ $1 \times 10^{-3} M$. Para el bioreductor se utilizó una bolsa de 1g de té (verde o árnica) en 100mL de agua y se deja hervir por diez minutos.

Fijación de los iones Pt^{IV} al soporte

Se mezcló una cantidad determinada de polvo de hueso de bovino con la solución de $PtCl_4$; a diferentes tiempos de inmersión (30 segundos, 1, 5, 10 y 30 minutos), finalizado el tiempo se separó el hueso de la solución.

Se enjuagó el polvo de hueso de bovino impregnado con iones Pt^{IV} en etanol por 30s; los iones que no estuvieron anclados fuertemente en el soporte fueron removidos.

Biorreducción

El soporte impregnado con iones Pt^{IV} se sumergieron en la solución de té de árnica por 2 horas para reducir los iones a Pt metálico. Al terminar el tiempo filtró la solución.



Lavado

Se enjuagó la muestra con agua deionizada para eliminar los subproductos de la reacción de reducción, se dejó secar la muestra en atmósfera inerte por 24 hrs.

2.4. Caracterización.

La caracterización se llevó a cabo en varios equipos para obtener información complementaria además de confirmar la ya obtenida.

Se ocupó la Microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la topografía, morfología y composición elemental del sistema hueso-platino. La muestra se recubrió con una capa de grafito para evitar la carga electrónica en un sputtering Desk IV CTC Parker modelo standard. Denton vacuum-llc. El microscopio utilizado fue el Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV. La fuente de electrones fue termiónica; y los detectores utilizados fueron para los electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X para análisis elemental.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para observar el tamaño, forma y dispersión de las partículas en campo claro y campo oscuro, así como su espaciamiento intermolecular, mapeo químico, difracción electrónica de área selecta. Se utilizó el Microscopio Electrónico de Transmisión JOEL modelo JEM-2100 cuya fuente de electrones es termiónica, con voltaje de 200 KeV, resolución punto a punto 0.23 nm, resolución de red de .14 nm, cámara digital marca Gatán, opción de Microscopía electrónica de transmisión de barrido y opción de Espectroscopía de Dispersión de Energía

XPS.- Se utilizó para estimar la composición elemental estequiometría, ambiente químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Se utilizó el equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X. JEOL XPS-9200. El análisis fue llevado a cabo con una fuente de Mg (1253.5eV), operando a 200W y vacío a 1×10^{-8} Torr; para todas los análisis la muestra fue de 1mm^2 . El software specsurf™ fue usado para analizar los resultados experimentales. La corrección de carga fue llevado a cabo mediante la señal de carbono (C1s) a 285.5eV. El método de Shirley fue usado como ajuste de respaldo, el método de Gauss-Lorentz fue usado para corregir la curva

2.5. Reacción catalítica propuesta

Siendo el platino un metal de transición parece natural haber elegido una reacción de hidrogenación para evaluar la actividad catalítica del material a sintetizar. Sin embargo, la hidrogenación del 2-butino-1-4 diol permite no solamente ponderar la actividad catalítica sino también el efecto que el soporte, esencialmente básico, tendrá en la selectividad hacia el alqueno. Dicha selectividad, se ha reportado⁵⁰, incrementa con la basicidad del sistema. Consecuentemente es una reacción que permite evaluar el efecto sobre dos propiedades catalíticas esenciales: actividad y selectividad.

La hidrogenación o reducción del 2-butino-1-4-diol es una reacción endotérmica y consiste en la adición de hidrógeno a los enlaces insaturados. Cuando el proceso involucra el hidrógeno de solamente uno o dos enlaces π de los alquino, a eso se le llama hidrogenación parcial y esta conlleva a una alta selectividad hacia la olefina.

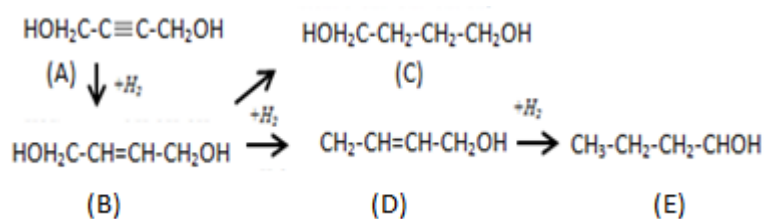


Figura 2.1. Esquema de reacción de la hidrogenación del 2-butino-1,4-diol. A: 2-butino-1,4diol, B: 2 buteno-1,4-diol, C: butano-1,4-diol, D: alcohol crofílico, E: n-butanol⁵⁰

Una vez que se obtuvo la concentración idónea de PtCl_4 y tiempo de inmersión adecuado para la obtención de nanopartículas con una buena dispersión de tamaño y cantidad de partículas, se llevó a cabo una reacción de hidrogenación en un reactor batch comercial de 500 ml marca Parr, en un rango de temperatura de 25 a 55°C, con una concentración inicial de 2.26kmol/m³ de 2-butino-1-4-diol, concentración del catalizador de 0.86kg/m³ en un tiempo de reacción de 3 horas. Las muestras se tomaron cada 15 minutos durante este tiempo para determinar por cromatografía de gas el porcentaje de conversión del 2-butino-1-4-diol y se observó la selectividad del catalizador para formar de 2-buteno-1-4-diol formado.⁵⁰ Con los resultados se calcularon velocidades de reacción inicial y la cinética de reacción que a su vez permitan establecer la energía de activación del catalizador sintetizado y el orden de reacción.



Reactor batch (500 ml) Parr. Este equipo cuenta con un sistema de agitación, control de temperatura, desfogue de gases y del producto líquido, control de presión, enfriamiento con aire y un sistema de drenado.

Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo con detector de ionización de flama usando el modelo VARIAN CP3800 GC (columna DB-WAX 52, 32m de longitud y 0.3mm de diámetro) y helio (30 ml/min) como gas acarreador, esto de acuerdo a métodos de análisis de reportes previo (4,41,51). Las muestras de la reacción fueron inyectadas en el CG y analizadas bajo las siguientes condiciones: la temperatura del detector fue puesta en 518K, la temperatura del inyector en 513K, la temperatura inicial del horno 353K y esta iba subiendo hasta alcanzar 493K con una tasa de 10K/min. Esta temperatura final fue conservada durante tres minutos.

2.6. Beneficios del método de síntesis de sales metálicas de platino en hueso de bovino.

La reacción se realizó a presión atmosférica y a temperatura ambiente.

No se requirió de una infraestructura muy compleja.

Se utilizó agua como solvente.

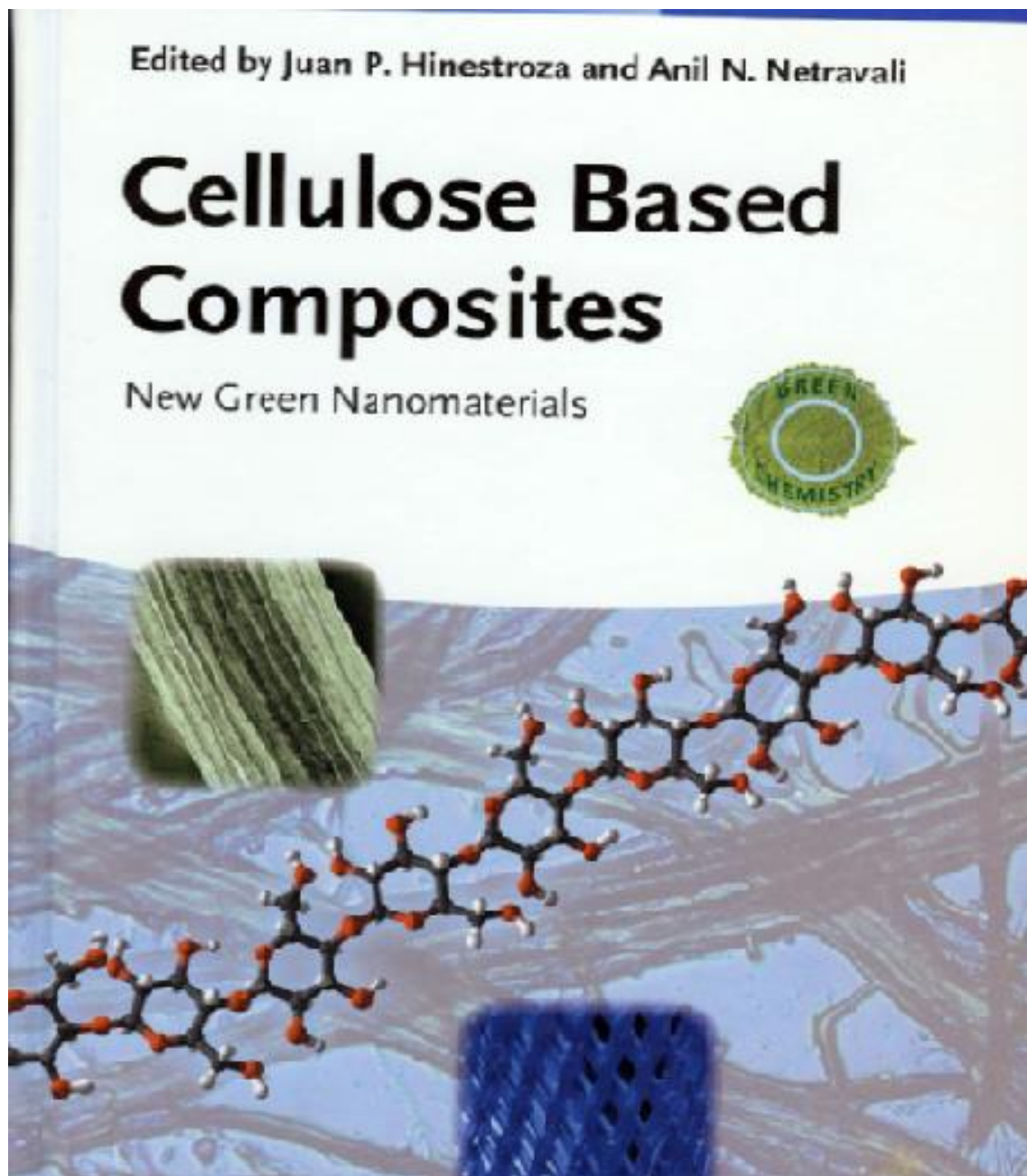
El hueso de bovino es un producto accesible, de desecho, barato, de fácil tratamiento, biodegradable y lo más importante es que es renovable.



3. RESULTADOS

3.1 Capítulo de libro

Biocomposites Made from Bovine Bone and Crystals of Silver and Platinum





Editors

Prof. Jose P. Abad
Cornell University
Department of Fiber Science &
Apparel Design
242 MVE Hall
17 Fessenden Hall Dr.
Ithaca
NY 14851
USA

Prof. Anil K. Nayak
Cornell University
Department of Fiber Science &
Apparel Design
231 Human Ecology Building (HEB)
17 Fessenden Hall Dr.
Ithaca
NY 14851
USA

All books published by Wiley-VCH are carefully produced. Nevertheless, authors, editors, and publishers do not warrant the information contained in these books, including this book, to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Library of Congress Card No. supplied for

British Library Cataloguing in Publication Data

A catalogue record for this book is available from the British Library.

Bibliographik, information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available on the Internet at <<http://dnb.d-nb.de>>.

© 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 11, 69469 Weinheim, Germany

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Print ISBN: 978-3-527-32719-5
ePDF ISBN: 978-3-527-64947-1
ePub ISBN: 978-3-527-64946-4
mobi ISBN: 978-3-527-64945-7
oBook ISBN: 978-3-527-64944-0

Cover-Design: Fernberger, Mannheim, Germany

Typesetting: Laserwords Private Limited, Chennai, India

Printing and Binding: Markus Print Media Pte Ltd, Singapore

Printed on acid-free paper



11

Biocomposites Made from Bovine Bone and Crystals of Silver and Platinum

Raul Alberto Morales-Luckie, Sergio Gama-Lara, Ignacio Guadalupe Becerril-Juarez, Alfredo Rafael Vilchis-Nestor, Victor Sanchez-Mendieta, and Juan P. Hinestroza

11.1

Introduction

Interest in nanomaterials has grown rapidly in recent years because of great progress in the synthesis and characterization techniques at the nanometer scale. Applications of these nanomaterials are diverse in the chemical industry, electronics, and medicine. The structure and properties of metal nanoparticles have been extensively studied in the past decade and found to be particularly useful when these materials are arranged in regular or patterned structures. One of the principal research areas of nanoparticles is catalytic systems as the high superficial area of nanoparticles can lower times of reaction, decrease costs of catalysts, and improve effectiveness and efficiency of catalytic processes [1–6].

The increase in the ratio of surface atoms as the size of the particle decreases causes small metal particles to become highly reactive. Among the atoms on the surface of a material, those placed on the edges or corners of the crystals are the more active [7]. Cubic particles have a high surface-to-volume ratio, which may lead to significant differences in reactivity and selectivity when they are used in catalysis [8].

Nanocomposites are compounded materials in which (0-D) moieties are incorporated. These 0-D materials, usually consist of metals or metal oxides, and are widely used in heterogeneous catalysis applications. In catalytic applications, a high dispersion of the active component maximizes the contact area of the catalyst with the reactant and the support. For industrial catalytic processes, nanoparticles have been supported in materials such as alumina, silica, or carbon via impregnation [9].

Many scientists have used inorganic and carbon materials as well as various polymeric matrices to support catalysis [9–17]. Living organisms show an amazing hierarchical arrangement of their organic and inorganic components. Unique patterns from nanoscale to macroscopic scales can be seen in wood, cork, bone, ivory, and seashells [18, 19]. Calcite (CaCO_3) and hydroxyapatite (major component of bones and teeth) have also been used as support for catalysts involved in

Cellulose Based Composites: New Green Nanomaterials, First Edition.

Edited by Juan P. Hinestroza and Anil N. Netravali.

© 2014 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2014 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.



the treatment of wastewater. Furthermore, platinum nanoparticles supported on carbon substrates are commonly used in fuel cells [12].

Cellulose has been studied as a template, because cellulose is a natural carbohydrate rich in oxygen-containing anhydroglucose units linked by a hydrogen bond. Natural cellulose fibers have a porous structure, composed of 10–30 nm microfibrils widely connected in all three dimensions. This fibrous morphology can provide a unique scenario for particle synthesis, allowing improved access of the molecules incorporated into the catalytic center, which provides an advantage when compared to nanoporous films. This unique architecture allows for size and space distribution control of the nanoparticles by adjusting parameters such as the concentration of metal ions and reduction times. These nanoporous structures along with the high density of oxygen in the cellulose fibers combine to create highly effective nanoreactors. Nanopores are essential for the controlled diffusion of metal ions and reduction agents and oxygen and hydroxyl groups do help in the stabilization of the resulting metal nanoparticles [12].

Bone is a biomaterial composed mainly of phosphate calcium combined with different anions such as hydroxyl, fluoride, and chloride. Hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] can be found mainly in hard tissues such as bones and teeth. Synthetic hydroxyapatites can exhibit all the characteristics of bone such as its hexagonal crystallographic structure and predictable spacing groups. Biological apatites present structural imperfections because of the incorporation of sodium, magnesium, potassium, chlorine, and fluorine as traces. While not all bones are equal in size and consistency, on an average, its chemical composition is 25% water, 45% of minerals such as phosphate and calcium carbonate, and 30% organic matter, mainly collagen and other proteins.

Bones are composed mostly of hydroxyapatite, which has a high electronic density because of the high density of OH^- groups, making it an appropriate substrate for the synthesis of nanoparticles. The use of natural, renewable, abundant, and low cost material, such as bone, for the controlled synthesis of metal nanoparticles at room temperature and the use of water as a solvent open an interesting area for chemical synthesis with a green and sustainable approach [20].

11.2

Bovine Bone–Platinum Composites

The method used in this approach was the reduction of a metallic salt, PtCl_4 , with NaBH_4 as a reduction agent. This method allows for controlling the size, concentration, and shape of the resulting nanoparticles, by tuning the concentration of the metallic salt, the immersion time of the bovine bone substrate in the metallic solution and the reduction time [21].

Bovine bone was collected from the slaughterhouse; the bone was boiled to remove lipids and blood fluids and then dried to maintain a low percentage of moisture. The specimen was cut into small pieces ($1.0 \times 1.0 \times 0.5$ cm) and the pieces

were submerged for 10 min in a solution of 0.01 M HCl to remove impurities. After these pretreatments, the bone specimen was washed with deionized water and dried.

The bone specimens were immersed in two different concentrations of PtCl_4 : 10^{-2} M and 10^{-3} M, to observe the influence of the concentration of the solution in the size, shape, and density of platinum particles. The bone pieces were dipped into the PtCl_4 solutions using different immersion times. After immersion, the bone specimen was immersed in a solution of ethanol for 30 s to remove excess salt. The reduction of the salt was achieved by immersing these samples in a solution of NaBH_4 for 30 min at a concentration equivalent to the concentration of PtCl_4 . The bone specimens were removed, rinsed with deionized water for 1 min, and vacuum dried.

Scanning electron microscope (SEM) images were used to determine the morphology, the spatial density, shape, and size of the particles. The chemical composition of the particles was obtained via energy dispersive spectroscopy (EDS). SEM imaging and EDS were performed using a Philips XL30 microscope coupled to a probe EDS X-ray, with a voltage of 30 kV and a tungsten filament.

Figure 11.1a,b shows SEM images in which the morphological characteristics of bovine bone can be observed. Some pores are indicated with arrows. Figure 11.1d

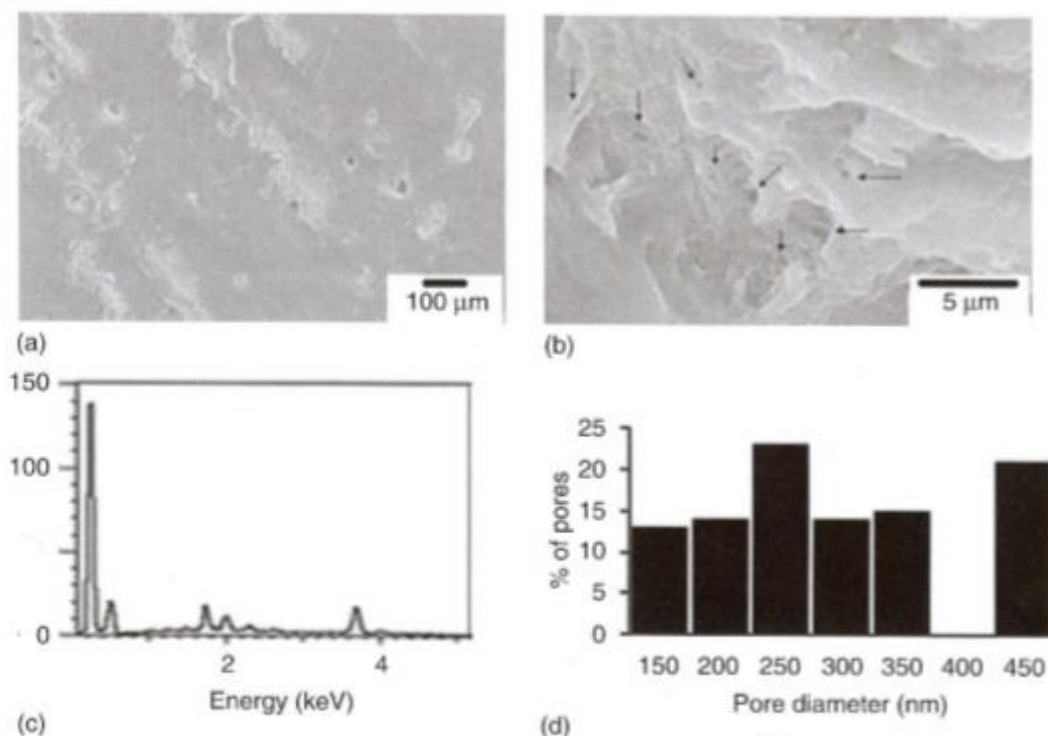


Figure 11.1 Scanning electron microscopy image of a bone specimen before the synthesis of platinum particles with an increase in (a) 100x and (b) 5000x. (c) EDS spectra of bovine bone at 5000x. (d) Histogram of pore size distribution in bovine bone at 5000x.

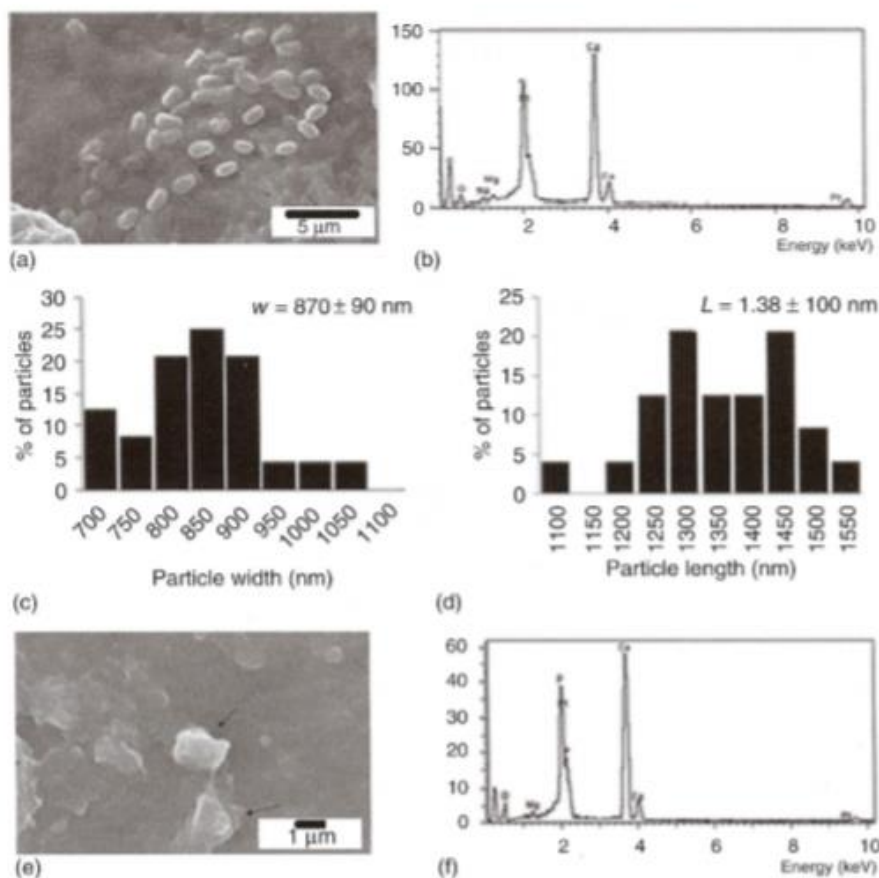


Figure 11.2 Scanning electron microscopy images of bovine bone after the synthesis of platinum nanoparticles with a soak time of 30 s. Obtained at a concentration of (a) 1×10^{-2} M PtCl_4 , and (e) 1×10^{-3} M PtCl_4 .

EDS spectra of Pt particles with a soak time of 30 s (b) at a concentration of 1×10^{-2} M (f) and a concentration of 1×10^{-3} M. (c,d) are the width and length histogram distributions of the particles in (a).

exhibits the distribution of the pores with respect to their size. In Figure 11.1c, an EDS spectrum is shown. A large amount of carbon (extreme left) is obtained; calcium and oxygen also appear as normal elements for bone tissue.

Figure 11.2a–e shows bone/Pt composites after 30 s of immersion in a PtCl_4 aqueous solution of 10^{-2} M (Figure 11.2a) and 10^{-3} M (Figure 11.2d). It can be observed that the morphology and particle size change when different Pt (IV) concentrations are employed. Pt particles have an average width size of 850 nm and an average length of 1.38 μm , as can be seen in the size distribution histogram (Figure 11.2c,d). The EDS spectra of these composites, shown in Figure 11.2b,f, show characteristic peaks of platinum as well as corresponding peaks of calcium and oxygen corresponding to the composition of bovine bone. Pt particles obtained

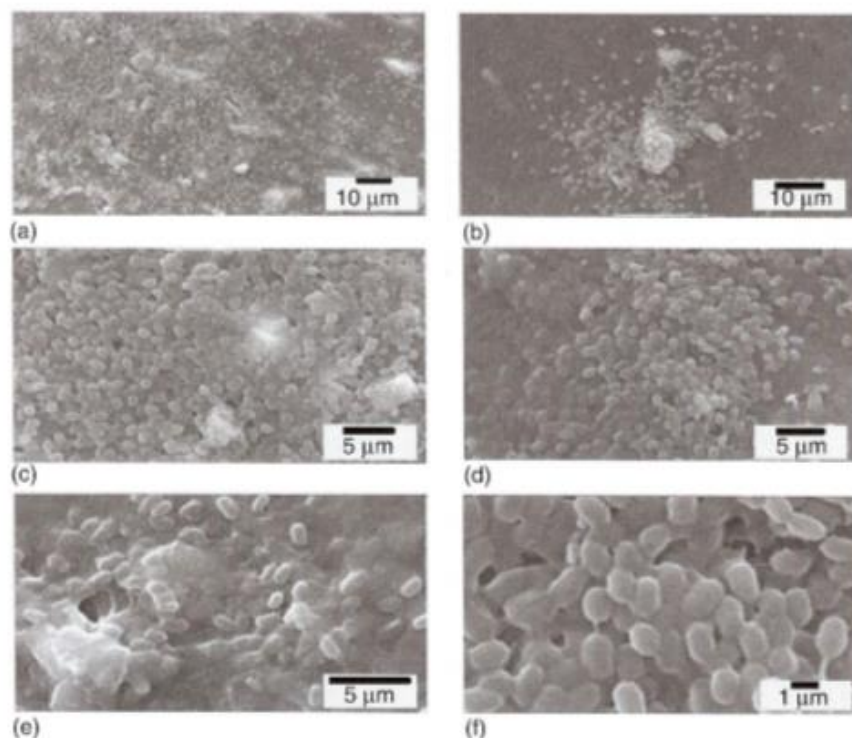


Figure 11.3 Scanning electron microscopy image of bovine bone after the synthesis of platinum particles with a soak time of 30 s. Obtained from a precursor solution with a concentration of 1×10^{-2} M PtCl_4 at different magnifications. (a) 1000 \times , (b) 1.500 \times , (c) 3000 \times , (d) 3000 \times , (e) 5.000 \times , and (f) 10 000 \times .

at a concentration of 10^{-3} M PtCl_4 have a diameter ranging from 1.14 to 1.35 μm as shown in Figure 11.2e.

In most experiments performed at these low values of concentration, only a very small amount of Pt particles were observed throughout the bovine bone template. Therefore, the concentration of the salt was increased 10-fold to 10^{-2} M. Figure 11.3 shows SEM images of the bone–Pt composites illustrating a higher density of platinum particles when a higher concentrations of the precursor solution were utilized.

The EDS spectra of the specimens are shown in Figure 11.4a,b, which exhibit the characteristic peaks of platinum as well as typical elements present in bovine bone. The histogram distribution of particle size obtained from a 10^{-2} M PtCl_4 solution precursor is shown in Figure 11.4b for the width and Figure 11.4c for the length.

In Figure 11.5, SEM images of the bone/Pt composites obtained after 1 min of immersion time in a 10^{-2} M PtCl_4 aqueous solution and at different magnifications are presented. The EDS spectrum shows the characteristic peaks of platinum and the components of bovine bone: calcium, carbon, and oxygen.

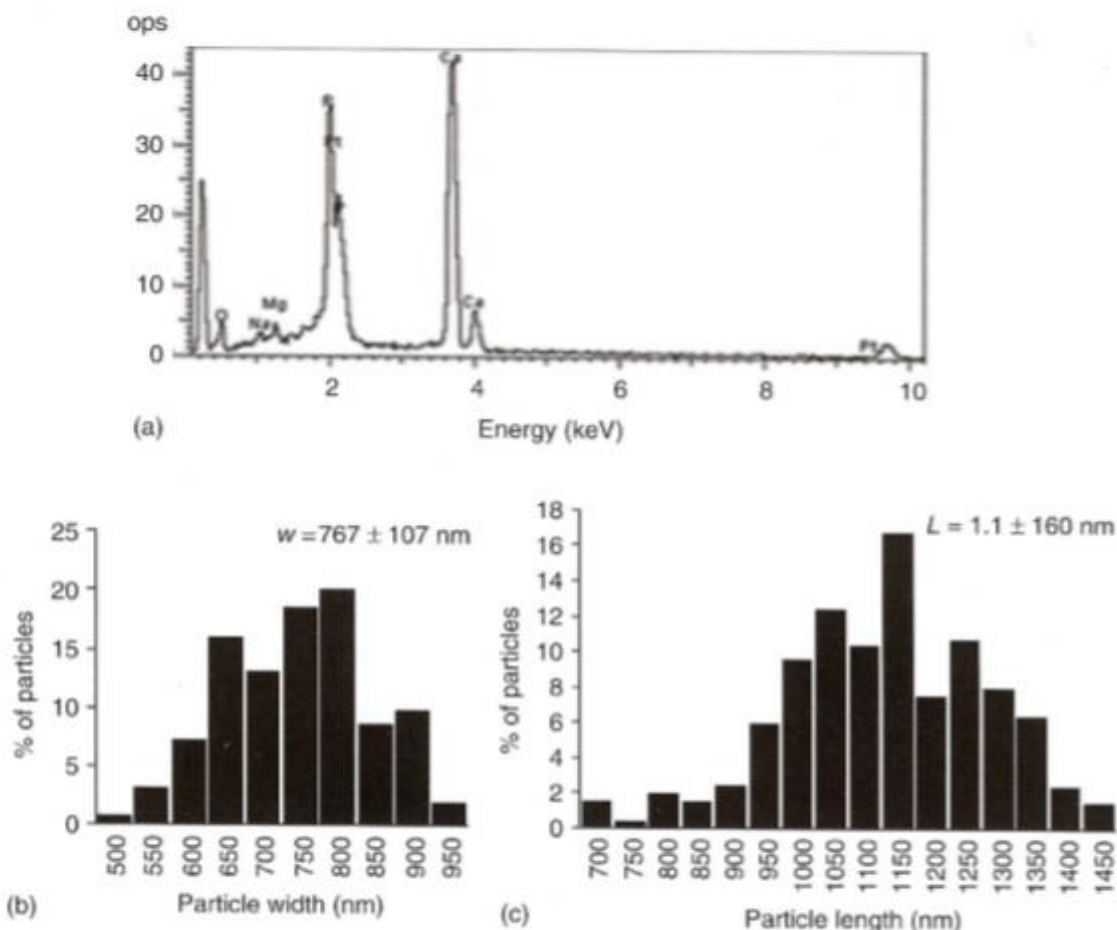


Figure 11.4 (a) EDS spectra of Pt particles obtained from a precursor concentration of 1×10^{-2} M PtCl_4 and a soaking time of 30 s. Histogram distributions (b) shows the width and (c) the length of the particles.

Figure 11.6 shows two SEM images obtained after an immersion time of 5 min. Figure 11.6a shows a particle with a size of approximately $1.58\text{--}2.26\ \mu\text{m}$ as well as small particles ranging from 200 to 500 nm. In the EDS spectrum of Figure 11.6b, characteristic peaks of platinum, oxygen, carbon, and calcium are distinguishable.

Figure 11.7 illustrates SEM images of bone/Pt composites obtained after an immersion time of 10 min in a precursor solution with a concentration of 10^{-2} M PtCl_4 . The four images are taken at different magnification levels. It can be noted that smaller particles are not observed. The EDS spectra also show evidence of platinum along with the constituting elements of the bovine bone: carbon, oxygen, calcium.

The particles shown in Figure 11.8 were obtained after an immersion time of 30 min at a concentration of 10^{-2} M PtCl_4 . The EDS spectra show the presence of the components of bone as well as clear evidence of the presence of platinum.

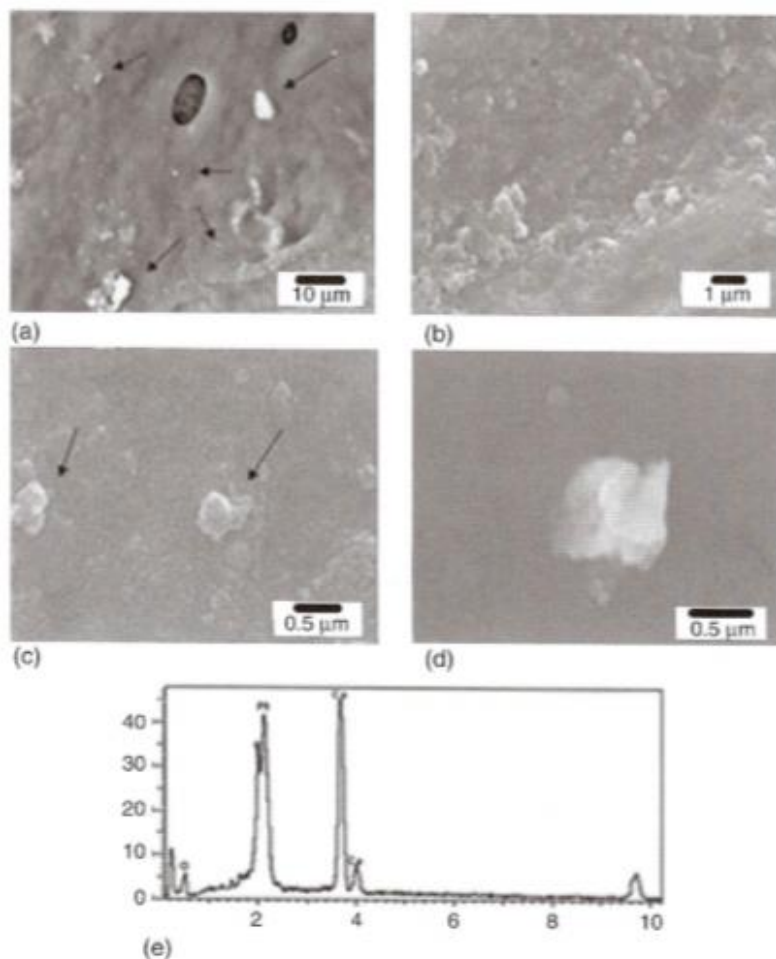


Figure 11.5 Scanning electron microscopy images of bovine bone after the synthesis of platinum particles with a soak time of 1 min. Obtained at a concentration of 10^{-2} M PtCl_4 . (a) 1500 \times , (b) 10 000 \times , (c) 30 000 \times , and (d) 45.000 \times . (e) EDS spectrum.

In order to perform high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) studies, the samples were prepared using an alternate procedure with bone powder as the substrate. The impregnation and chemical reduction procedures were maintained unaltered so the results could be compared to those of the macroscopic specimens. The platinum-impregnated bovine bone powders were suspended in a volatile solvent and ultrasonicated for 5 h. One or two drops of this suspension were deposited onto a copper mesh grid coated with a holey carbon film. The HRTEM specimens were allowed to dry completely before examination in a JEOL JEM-2100 TEM operating at 200 kV and JEOL ARM-200F operating at 80 kV with HAADF (high-angle annular dark-field imaging) device. Chemical microanalysis was performed *in situ* using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in a JEOL XPS-9200 as shown in Figure 11.9.

224 | 11 Biocomposites Made from Bovine Bone and Crystals of Silver and Platinum

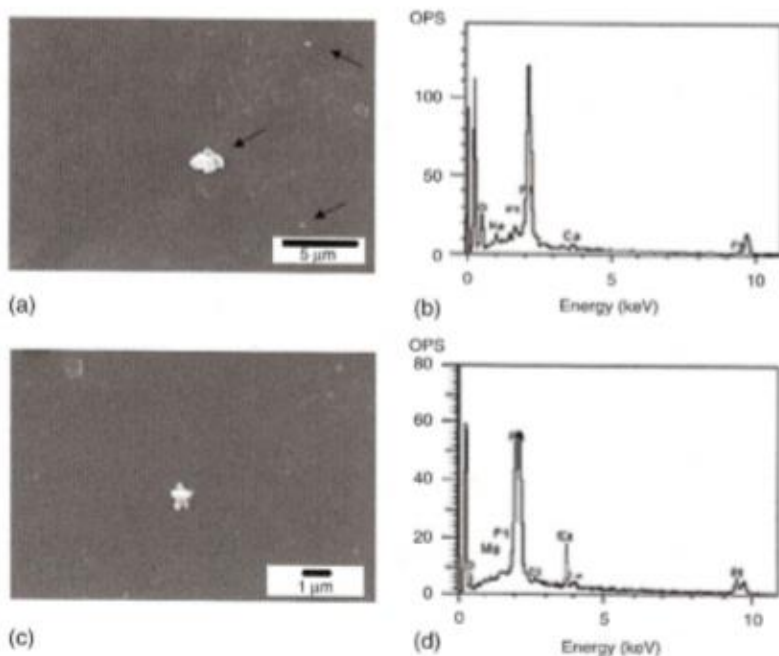


Figure 11.6 Scanning electron microscopy image of bovine bone after the synthesis of platinum particles with a soak time of 5 min under a solution with a concentration of 10^{-2} M PtCl_4 : (a) 5000 \times and (c) 10000 \times . EDS spectra of the composites: (b) 5000 \times and (d) 10000 \times .

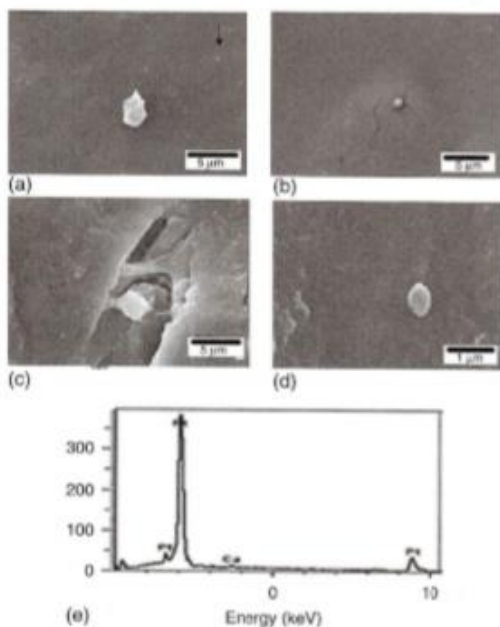


Figure 11.7 Scanning electron microscopy images of bovine bone after the synthesis of platinum particles with a soak time of 10 min using a precursor solution of 10^{-2} M PtCl_4 : (a) 2000 \times , (b) 5000 \times , (c) 10000 \times , and (d) 25000 \times . (e) EDS spectra.

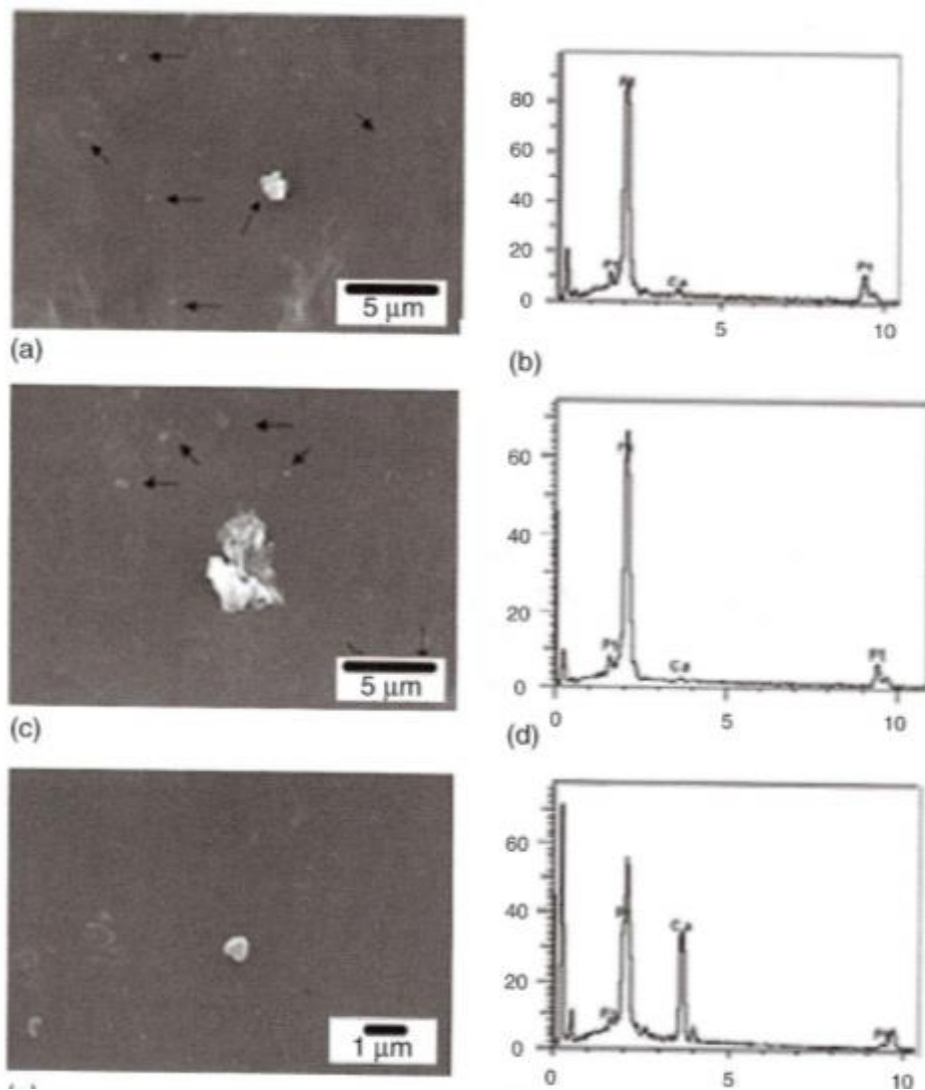


Figure 11.8 Scanning electron microscopy images of bovine bone after the synthesis of platinum particles with a soak time of 30 min and a precursor concentration of 10^{-2} M PtCl_4 : (a) 5000 \times , (c) 6000 \times , and (e) 10 000 \times . EDS spectra of the images is shown in figures (b,d,f).

Figure 11.9 shows TEM images obtained from the Pt–bovine bone powder samples. Figure 11.9b reveals the presence of spherical Pt nanoparticles and a low polydispersity obtained on the surface. The Pt nanoparticles exhibit an average size of 2.2 ± 0.6 nm.

Figure 11.10a shows a single platinum nanoparticle exhibiting 2.25 \AA lattice fringes corresponding to the (111) planes of a face-centered cubic structure [17].

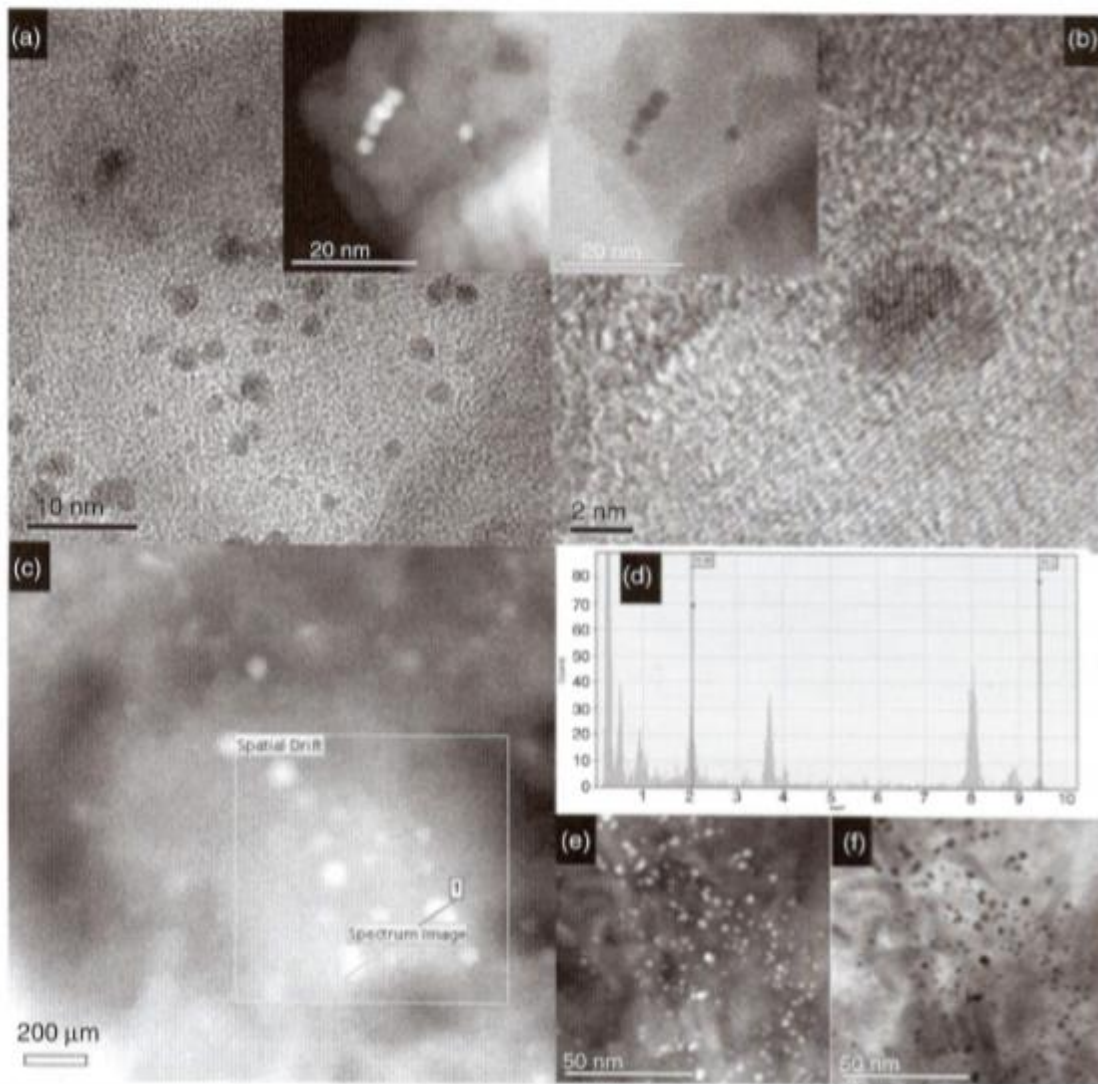


Figure 11.9 (a–f) TEM, HAADF, BF-STEM, and EDS spectra images of Pt nanoparticles supported on bovine bone.

Figure 11.10b shows a scanning transmission electron microscope (STEM)-HAADF illustrating platinum nanoparticles on the bovine bone powder after 5 h of ultrasonication, which indicates a strong attachment between the Pt nanoparticles and the support.

XPS analysis shows the chemical state of the platinum species after the deposition process on the bone substrates as shown in Figure 11.11. The narrow spectra of Pt 4f 7/2 and Pt 4f 5/2 regions can be deconvoluted. The component at 70.9 eV

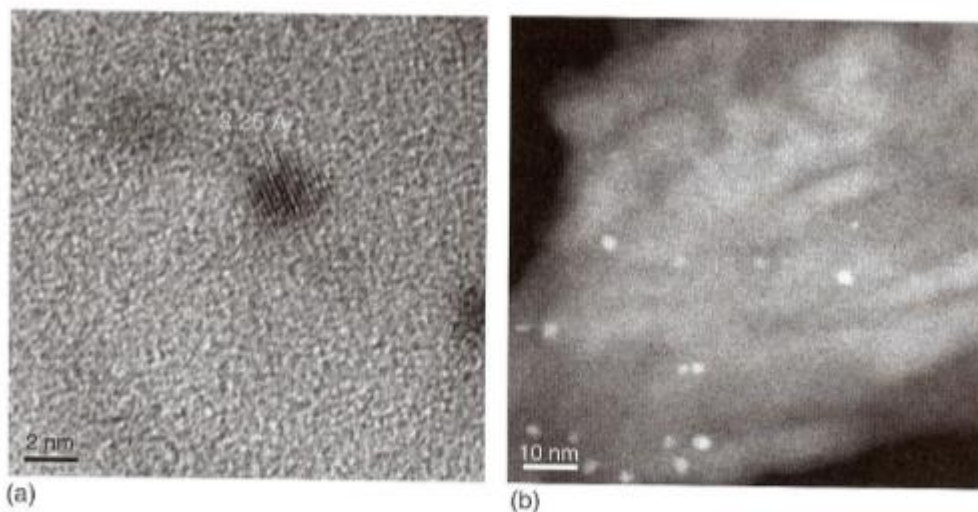


Figure 11.10 (a) HRTEM image of supported Pt nanoparticles on bovine bone powder showing information about the 111 interplanar distance and (b) STEM-HAADF image of supported Pt nanoparticles on bovine bone powder.

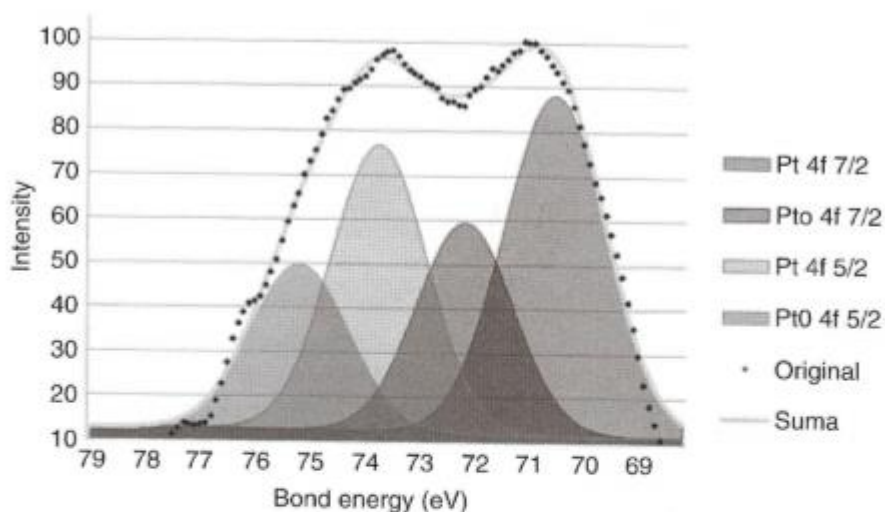


Figure 11.11 XPS analysis of the platinum species after the deposition process.

4f 7/2 and 74.1 eV 4f 5/2 makes up about 63% of the total correspondence for metallic platinum. The signal at 72.5 eV 4f 7/2 and 75.4 eV 4f 5/2 makes up about 37% of the total and corresponds to a Pt(II) moiety linked with oxygen, probably PtO.



3.2. Artículo de revista indizada internacional enviado

Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles on Bovine Bone Powder - A novel support

3.2.1- Carta de recepción de manuscritos

4589815: Acknowledging Receipt

Recibidos x



Journal of Nanotechnology nada.sayed@hindawi.com [a través de](#) amazones.com
para mí

14 mar. ☆



inglés

> español

[Ver mensaje traducido](#)

[Traducir siempre: inglés](#)

Dear Dr. Sergio A. GAMA-LARA,

This is to inform you that your Research Article titled "Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles on Bovine Bone Powder - A novel support" by Sergio A. GAMA-LARA, Raul Alberto Morales Luckie, Ivan Garcia-Orozco, Reyna Natividad, Liliana Argueta-Figueroa and Juan Hinestroza has been submitted to Journal of Nanotechnology by Raul Alberto Morales Luckie, and it has been assigned the manuscript number 4589815.

You will be receiving a copy of all the correspondence regarding this manuscript. However, only the submitting author will be able to upload any revisions to the Manuscript Tracking System.

In order to view the status of your manuscript, we have created an account for you in the journal's Manuscript Tracking System at <http://mts.hindawi.com/>, which you may access after resetting your password using the link below:

http://mts.hindawi.com/reset_password/c5f11974-9dbd-4ddc-b73f-cf90f8078863/

Please feel free to contact me with any inquiries you may have.

Best regards,

Nada Sayed
Editorial Office
Hindawi Publishing Corporation
<http://www.hindawi.com>



Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles on Bovine Bone Powder - A novel support

Running title: Catalytic activity of bovine bone/Pt-NPs

S.A. Gama-Lara, Raúl. A. Morales-Luckie*, I. García-Orozco, R. Natividad and Juan P. Hinestroza^b.

^aCentro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atacomulco Km 14.5, San Cayetano, 50200, Toluca, Estado de México, México.

^bDepartment of Fiber Science and Apparel Design, Cornell University, 242 Van Rensselaer Hall, Ithaca, New York 14853-4203, United States

*Corresponding authors: ramluckie@gmail.com, reynanr@gmail.com

S.A. Gama-Lara: gamaliel_350@hotmail.com

Raúl. A. Morales-Luckie: ramluckie@gmail.com

I. García-Orozco: igarciao@uaemex.mx

R. Natividad: rnatividadr@uaemex.mx



Abstract

The purpose of this study was to synthesize monodispersed platinum nanoparticles on a bovine bone which is a renewable bio-support, at low cost. This support that has not been previously reported its use. In addition, this support was used in the hydrogenation catalytic conversion of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol.

Platinum nanoparticles supported on bovine bone powder were obtained by a straight forward method that eliminates the calcination step of the conventional catalyst preparation methods. The average size of the nanoparticles obtained was 2.2 nm. The characterization of platinum nanoparticles was performed using SEM, TEM and XPS analysis. As a catalyst for the 2-butyne-1,4-diol hydrogenation, a nearly 100% conversion and 83% selectivity towards 2-butene-1,4-diol were attained.

Keywords: Nanocomposite, Platinum nanoparticles, Bovine bone support, 2-butyne-1,4-diol, hydrogenation.



1- Introduction

Science and technology of nanomaterials has rapidly grown in recent years and as consequence a great progress in the synthesis and characterization of materials in the nanometer regime has been achieved. The applications of these nanomaterials are diverse in the chemical industry, electronics, and even in medicine. One of the main applications of nanomaterials is in catalysis. This is due to the positive impact that high superficial area of nanoparticles exerts on reaction time, costs and process efficiency.^[1-6] However, in order to prevent sintering and have an easy recover of the catalyst from the reaction medium, supports are employed. Carbon, titania, metal-organic frameworks, graphene, mesoporous silica or various polymer matrices have been used as supports by several research groups.^[7-19]

Nevertheless, the use of natural, renewable, abundant and low cost material supports is desirable for metal nanoparticles controlled synthesis. Furthermore, the use of bio-supports implies a room temperature synthesis and the use of water like solvent. This opens a rather interesting area for synthesis from a green and sustainable technology point of view. In this sense, living organisms show an amazing hierarchical arrangement of their organic and inorganic components from the nanoscale to the macroscopic scale. Many of them are porous materials (including wood, cork, bone, ivory, shells, among others) with high prospective to be employed as template, nanoreactors and/or templates to attach metallic structures with nanometric dimensions.^[20-22] In this context, Lin et al. [23] reported one step synthesis of platinum nanoparticles using wood as support, using the OH⁻ groups as reducing agent, also reported that the obtained nanomaterial exhibit a high and relatively stable activities in the catalytic reduction of p-nitrophenol. Actually, cellulose has been studied as template since is a natural carbohydrate rich on oxygen containing anhydroglucose units, linked by a hydrogen bond to form a linear molecular chain.^[24] Bones, however, are constituted mainly by hydroxyapatite, which exhibits a high electronic density because of the OH⁻



and PO_4^{-3} groups. With the interaction of this electronic density, metallic ions can be anchored to the bio-support.

In this work, in order to prevent sintering and control platinum nanoparticles size and morphology, the use of bovine-bone is proposed and tested as template for the Pt NP's synthesis.

As model reaction, the 2-butyne-1,4-diol hydrogenation reaction was elected. In terms of selectivity, this is a challenging reaction since several products and by-products may be obtained.

Among the desired products are the alkene cis-2-butene-1,4-diol and the alkane 2-butane-1,4-diol. The former is obtained during the first H_2 mol consumption and is usually employed in the pharmaceutical industry (to synthesize vitamins A and B₆). The alkane is a raw material in the tetrahydrofuran manufacture and in the polymers industry.

2. Experimental

2.1 Pt/bovine bone synthesis

In order to synthesize the Pt NP's, PtCl_4 was used as precursor salt. For this purpose, 16.75 mg sample of PtCl_4 were dissolved in 50 mL of deionized water (solution 1). Then 7.5 mg of NaBH_4 were dissolved in 50 mL of water (solution 2). The bovine bone was washed and cleaned and then was immersed in a 10^{-2} M HCl solution. After immersion, the bovine bone was powdered and sieved down to 10 microns. Then 975 mg of bovine bone powder were immersed in 50 mL of solution 1 during 30 seconds and filtered. Then the reduction of Pt^{+4} ions was carried out with solution 2 during 30 minutes and filtered. The resulting powder was allowed to dry overnight at room temperature. It is worth noticing that a calcination step is not necessary since NaBH_4 is used as reduction agent.



2.2 Characterization

Scanning electron microscope (SEM) observations were carried out on a JEOL JSM-6510LV equipment. The nanocomposite was attached to the sample aluminum-stub using a carbon conductive double-stick tape without coating. Elemental characterization was performed using an energy-dispersive X-ray spectroscope INCA X-Sight Oxford attached to the scanning electron microscope.

TEM studies and SAED (selected area electron diffraction) technique were carried out using a JEOL JEM-2100 microscope operating at 200 kV accelerating voltage. The platinum-impregnated bovine bone powders were suspended in 2-propanol and then dispersed ultrasonically for 5 hours at room temperature. A drop of this suspension was then put on a Cu-grid coated with a holey carbon film.

The X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis was carried out in a JEOL JPS-9200 equipped with a Mg source (1253.5 eV), operating at 200 W and vacuum of 1×10^{-8} Torr; for all samples, the analysis area was 1 mm^2 . The specsurf™ software was used to analyze the experimental results. Charge correction was done based on the adventitious carbon signal (C1s) at 285.5 eV. Shirley method was used for background adjustment, whereas Gauss-Lorentz method was used for curve fitting.

2.3 Hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol

The hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol was elected to test the catalytic activity of the synthesized nanocomposite. This reaction was carried out in a 500mL STR which was equipped with an inner heating/cooling coil system, pressure and temperature automatic controllers, a gas diffuser at the



bottom of the reactor and sampling valve. A reservoir for H₂ gas was used along with a constant pressure regulator to supply hydrogen at a constant pressure to the reactor.

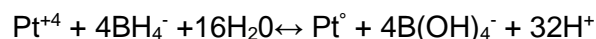
In a typical hydrogenation experiment, 150 mL of 20% w/w aqueous 2-butyne-1,4-diol solution and 0.215g of Pt-supported catalyst were loaded into the reactor. The contents was first flushed with nitrogen and then with hydrogen. After the desired temperature (328K) was attained the system was pressurized with hydrogen at the required pressure (6bar) and an agitation speed of 550 rpm. Samples were obtained every 30 minutes. After the reaction was over as indicated by a constant hydrogen pressure in the reservoir, the reactor was cooled down to room temperature and the excess hydrogen was vented out safely and the reactor contents were removed for subsequent analysis.

The withdrawn liquid samples were analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector using a VARIAN CP3800 GC (DB-WAX 52 column, length 32m, i.d.: .3mm) and helium (30 ml/min) as carrier gas, according to previous reported analysis methods.^[25-27.] Reaction samples were injected into the GC and analyzed under the following conditions: temperature detector was set at 518K, injector temperature at 513K, initial oven temperature was 353K and this was raised up to 493 K at a rate 10 (K/min). This final oven temperature was kept constant during 3 minutes.

3. Results and discussion

3.1 Characterization

The formation of the metallic platinum phase in solution in the investigated system is the direct result of the transfer of electrons from the reducing agent, sodium boryhydride, to Pt⁺⁴ ions according to,^[28]





Sodium borohydride is a powerful reducing agent in acidic conditions, having the ability to completely convert platinum ions into metallic platinum. The size of Pt NPs is controllable by varying the time of immersion of bovine bone in Pt^{+4} solution. The immersion time was a variable of study; 30 seconds of immersion was found to be the optimal time for the synthesis conditions. It was observed that the size of platinum nanoparticles was smaller at lower times. Besides, a significant improvement on particle size was observed in the catalytic system by increasing the external area (this was achieved by pulverizing the bovine bone). When using bone in bulk; micrometric rather than nanometric size platinum particles were synthesized. This can be ascribed to bone powder helping to reduce platinum ion agglomeration since there is a greater distance between them. Bovine bone powder is an ideal substrate for the formation of nanoparticles due to its high porosity (200-900 μm), superficial area and a high electronic density because of the OH^- , Ca^{+2} and PO_4^{-3} groups.^[29]

Figures 1a and 1c shows the SEM micrograph and EDS spectrum of bovine powder without treatment, respectively. In table 1, it can be observed the presence of phosphorus (13.1%), calcium (15.8%), calcium (28.1%) and oxygen (43.0 %), which are the main elements that constitute the hydroxyapatite in bovine bone. Figure 1b shows a SEM image of bovine bone powder after the impregnation with the platinum nanoparticles. In addition, the EDS spectrum in Figure 1d shows the presence of phosphorus (13.08%), calcium (28.16%), oxygen (42.98%) and carbon (15.78%); the EDS spectrum also shows the presence of platinum (3.71%) which indicates the presence of platinum moieties attached to the bovine bone support.

Figure 1a

Figure 1b

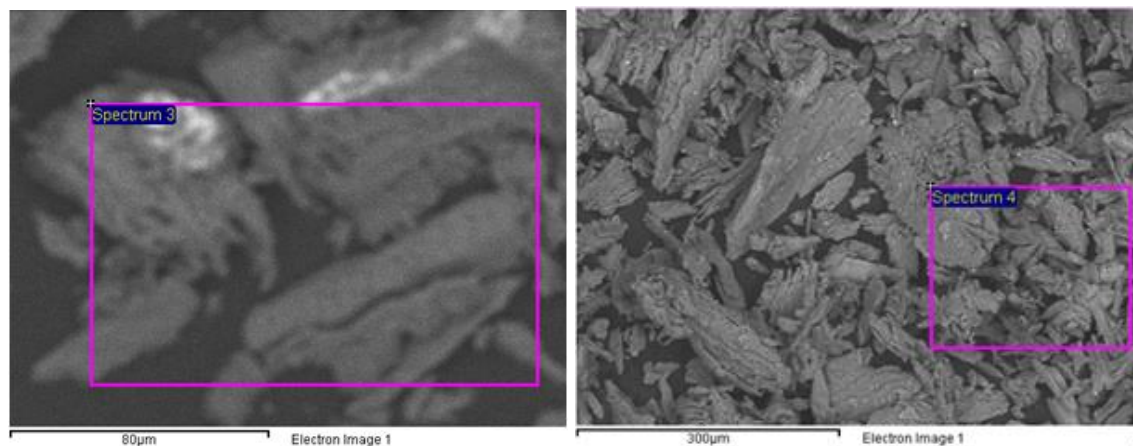


Figure 1c

Figure 1d

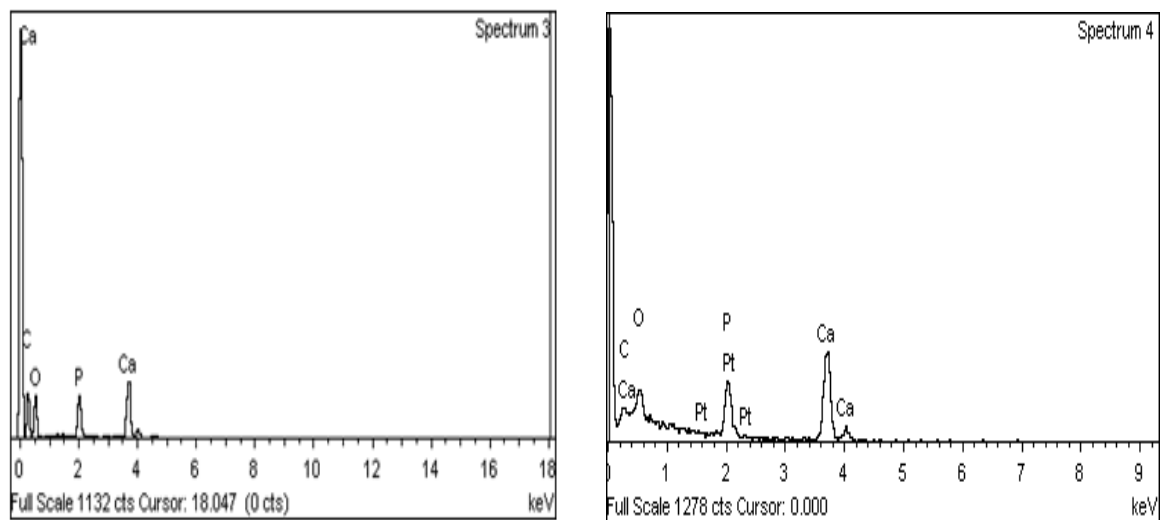


Figure 1.- a) SEM image of bovine bone powder, 20kV. b) SEM image of bovine bone powder after the synthesis of nanoparticles of platinum, 20kV. c) EDS spectrum, the analyzed area is indicated by the pink square. 1(a). d) EDS spectrum, the analyzed area is indicated by the pink square 1(b).

Figure 1a		Figure 1b	
Element	Weight%	Element	Weight%
C K	15.78	C K	15.18
O K	42.98	O K	41.15



P K	13.08	P K	12.41
Ca K	28.16	Ca K	27.56
Totals	100	Pt M	3.71
		Totals	100.00

Table 1.- EDS elemental analysis of figure 1a and 1b.

The supported Pt⁰ nanoparticles were further identified by STEM. Figures 2 (a), (b) and (c) reveal that quasi-spherical Pt nanoparticles and with low size polydispersity are obtained onto the bovine bone surface. These images correspond to a randomly chosen part of the substrate, and can be considered as representative of the overall size and shapes of the particles. These Pt nanoparticles exhibit an average size of 2.2 nm and a standard deviation of 0.6 nm. Figure 3 shows a single nanoparticle with 2.25 Å lattice fringes corresponding to the (111) planes of cubic metallic Pt ^[30]. It also shows the external area of the support with 2.72 Å lattice fringes corresponding to the (300) planes of hydroxyapatite ^[31]. Besides, figures 2 (d) and (e) show a STEM- HAADF image of the platinum nanoparticles on the bovine bone powder after 5 hours of ultrasonication, Figures 2 and 3 show the presence of the platinum nanoparticles all over the surface of the bovine bone powder and indicates a bond between the platinum(+) and the support (Hydroxyapatite OH⁻). Figures 2 (f) and (g) illustrate the difference between the HRTEM and the HAADF and shows the difference of electronic density between the platinum nanoparticles and the bone powder in which were supported. Selected area electron diffraction (SAED) show spots corresponding to (111) and (200) reflections of lattice planes of platinum nanoparticles, confirming the FCC symmetry (Fig. 2e) ^[30] In the SAED, the presence of two spots are observed with a reciprocal lattice smaller than the (111) plane, which must be the largest one and agrees with the HRTEM micrograph. This indicates polycrystalline platinum particles.

Mei et al. [32] reported the reaction mechanism of a method capable of synthesizing platinum nanoparticles in Spherical Polyelectrolyte Brushes by chemical reduction of metallic salts using

NaBH₄ as reducing agent, where the ions (-) of the support act like an anchor for the Pt⁽⁺⁴⁾ ions and using thiols to avoid aggregation of platinum particles. In this case, we have proven that the use of bovine bone powder eliminates the addition of thiols to obtain homogeneous particles with a desired size.

Becerril et al [20] and Suber et al. [33] suggest that the growth of regular and symmetric nanostructures of metal nanoparticles appears to be regulated by a bimodal mechanism including a thermodynamically driven diffusional growth as well as kinetically controlled aggregation process. The aggregation process along preferential directions appears to be kinetically controlled with a slow reduction of the metallic ions favouring a crystalline and anisotropic aggregation; while a fast reduction may force the metallic nanoparticles to agglomerate in a polycrystalline but isotropic configuration. By observing the shape and chemical composition of the nanoparticles, the second mechanism appears to rule the synthesis of platinum nanoparticles with NaBH₄ as reducing agent since polycrystalline isotropic particles are obtained.

Figure 2a

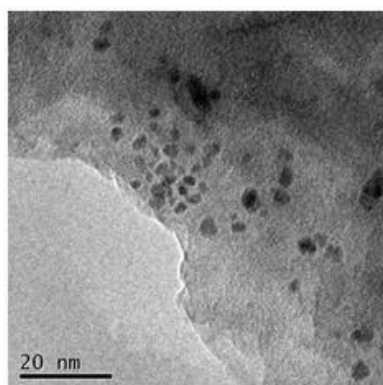


Figure 2b

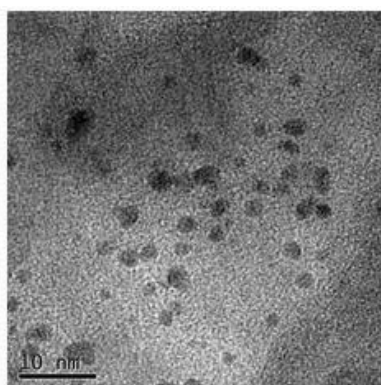


Figure 2c

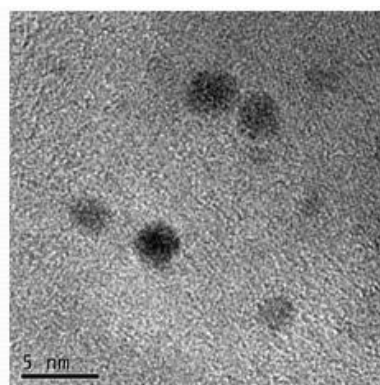


Figure 2d

Figure 2e

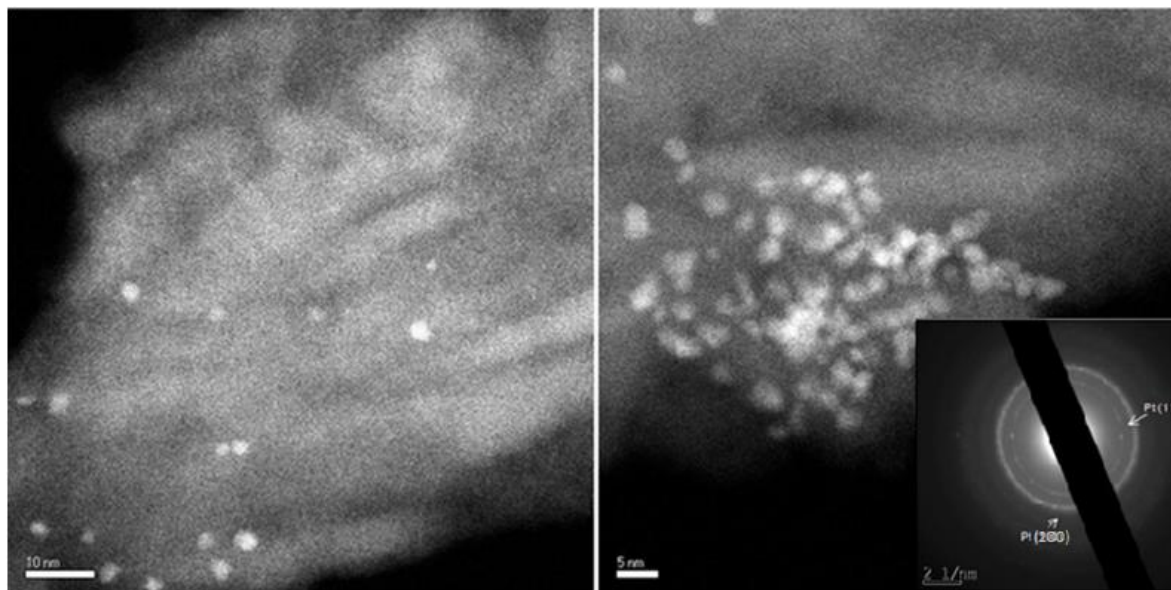


Figure 2f

Figure 2g

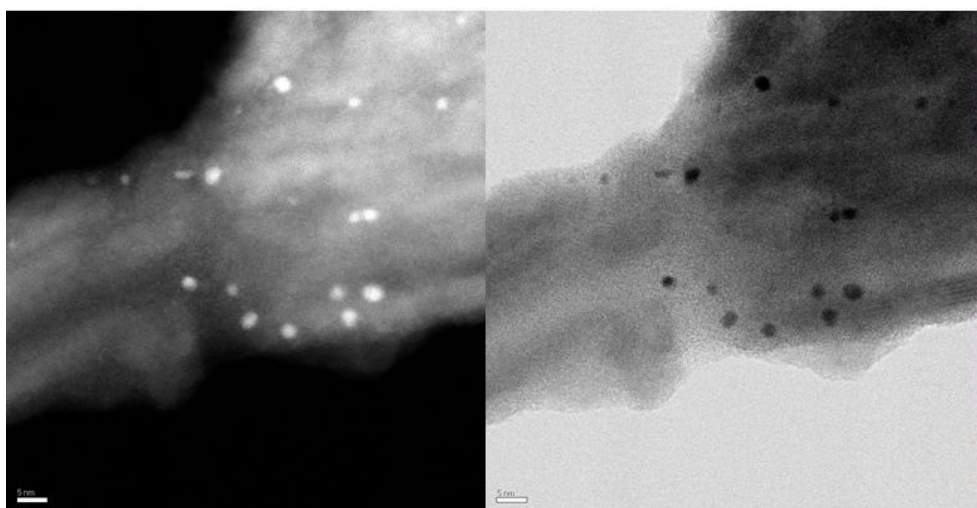


Figure 2(a), (b), (c) and (g) Image BF-STEM of Pt nanoparticles in bovine bone powder, in different magnifications 200kV. Figure 2(d), (e) and (f) HAADF-STEM image of supported Pt nanoparticles on bovine bone powder.

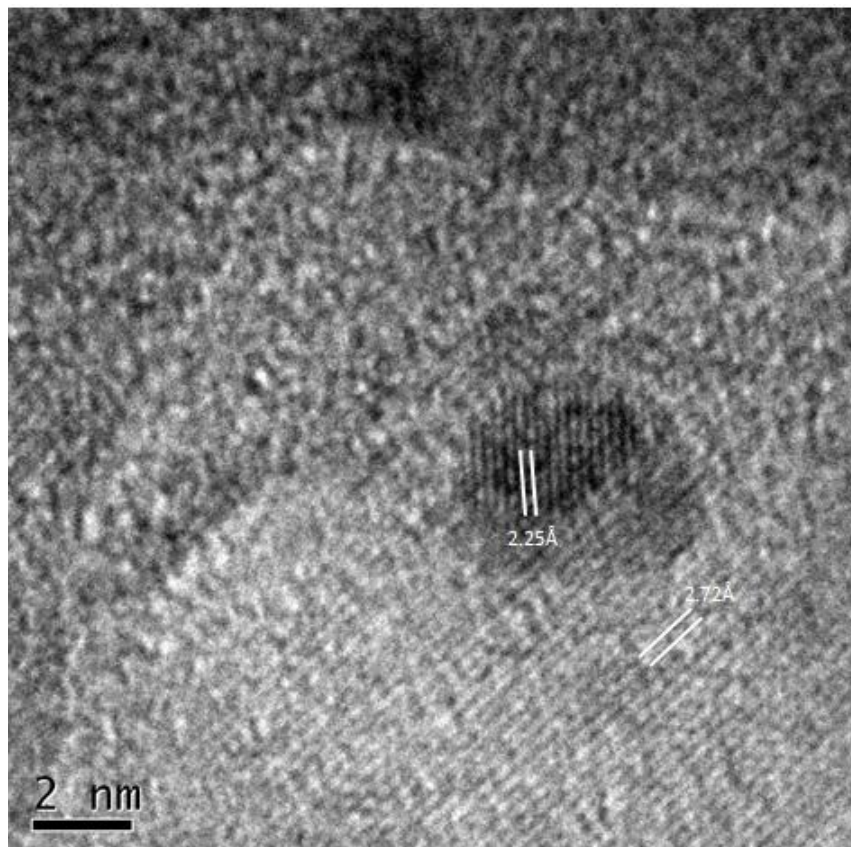


Figure 3.- HRTEM micrograph Pt-nanobiocomposite.

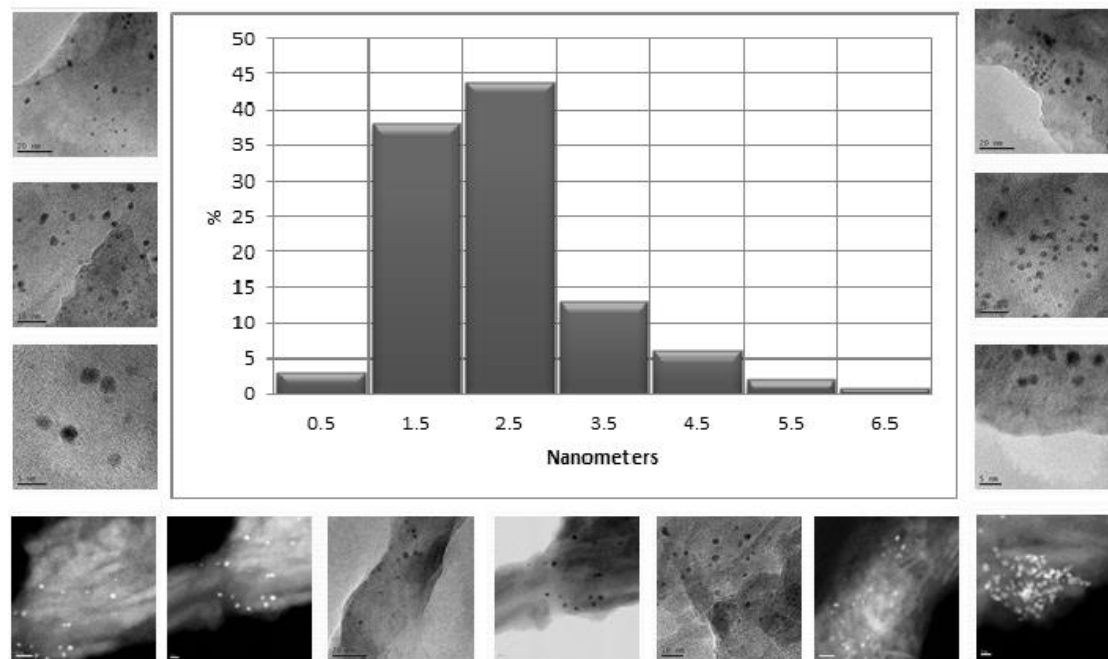


Figure 4.- Size distribution of platinum nanoparticles.



To complement the characterization of the bone-platinum system, the elemental analysis by XPS was used. This instrument allows to determine the oxidation state of the elements in the sample like the bovine bone powder and the platinum nanoparticles. The taken narrow spectra were in the Pt 4f 7/2 and Pt 4f 5/2 regions, and the curve fitting demonstrates two oxidation states for platinum; the figure 5 shows the spectra of platinum. The component at 70.9eV (4f 7/2) and 74.1eV (4f 5/2) can be ascribed to metallic platinum and corresponds to about 63% of the total platinum. The second signal at 72.5eV (4f 7/2) and 75.4eV (4f 5/2) corresponds to about 37% of the total platinum and can be ascribed to platinum oxide. Thus, the concentration of the metallic platinum is 63% and platinum oxide is 37%. In summary, the SEM shows the morphology of the system and demonstrates presence of platinum and the compounds of the hydroxyapatite, TEM shows a nanometric size (2.2nm, (111) and (200) lattice planes) and quasi-spherical Pt nanoparticles all over the support ((300) planes of hydroxyapatite), and XPS spectrum is the evidence of the presence of Pt⁰. These results indicate that the reduction of Pt⁺⁴ to Pt⁰ did take place and the size and shape of Pt nanoparticles were controlled and supported by the bovine bone powder. Because of its characteristics, the as synthesized system (Pt nanoparticles/bovine-bone) is expected to exhibit catalytic activity in hydrogenation reactions. Therefore, to test this aspect the hydrogenation of an alkyne was elected.

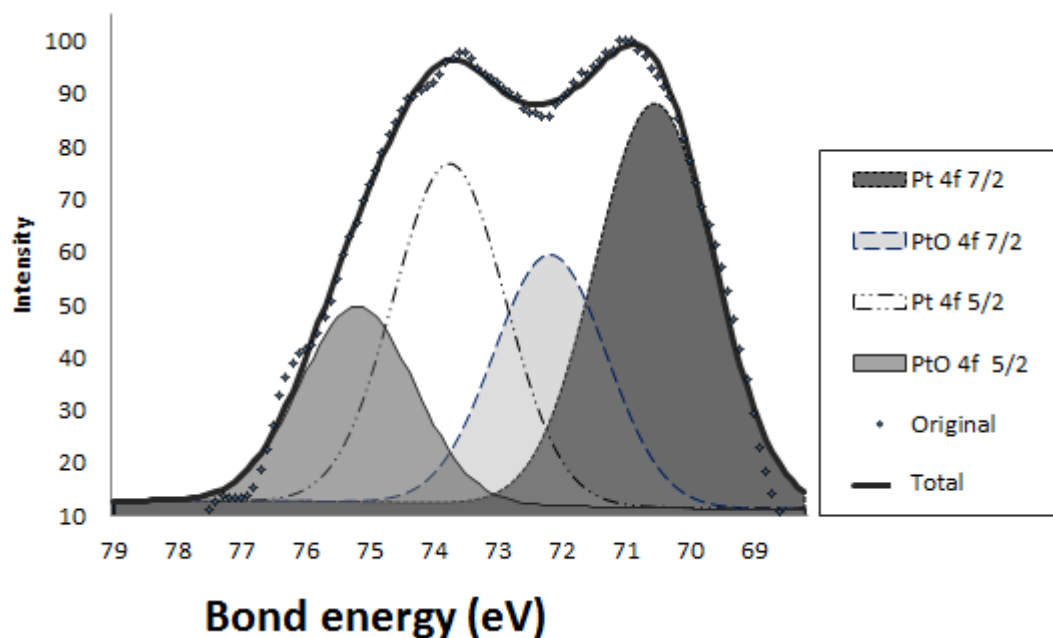


Figure 5: XPS spectra corresponding to the Pt 4f5/2 and 4f7/2 regions of the platinum nanoparticles supported over bovine bone dust.

The catalytic activity of the system Pt/bovine-bone was tested in the 2-butyne-1,4-diol hydrogenation in a batch slurry reactor. The total selectivity towards 2-butene-1,4-diol was in the range of 86% even at high alkyne conversion. In addition to 2-butene-1,4-diol and butane-1,4-diol, other formed side products were crotyl alcohol and *n*-butanol. Fig. 6 shows a typical concentration–time profile of 2-butyne-1,4-diol hydrogenation using bovine bone powder-Pt 1% catalyst. Using this catalyst the conversion of 2-butyne-1,4-diol was 100% after 3.5 hours. The highest selectivity of 2-butene-1,4-diol was 83 % after 3 hours of reaction. The catalytic activity is highly correlated with the concentration of Pt metallic particles. Thus, this activity is expected to increase if the presence of PtO is minimized. In addition, Telkar et al. [26] suggest that a H₂ pretreatment can improve the selectivity of the catalytic system; besides higher H₂ pressure and higher temperature can improve the H₂ absorption and the initial rate of reaction. Those conditions will be optimized in future investigations.

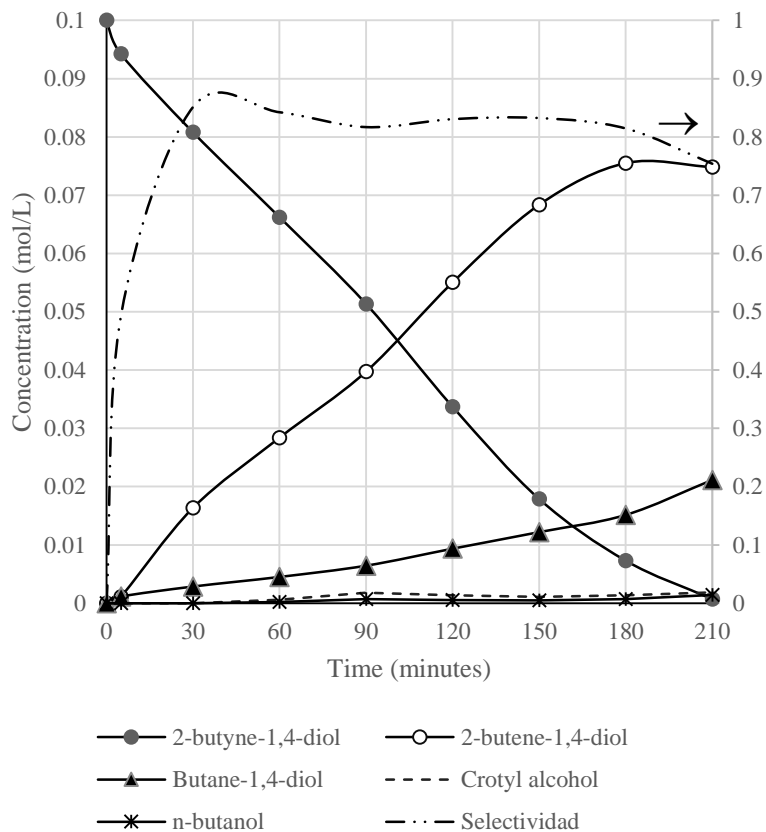
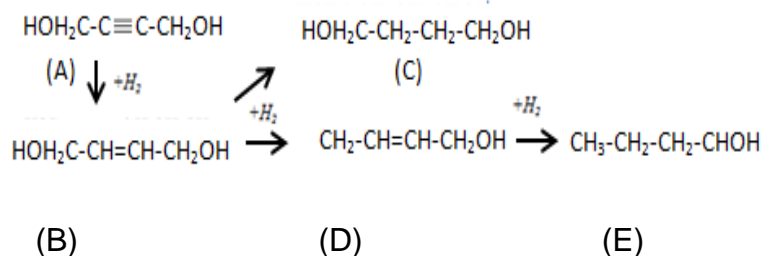


Figure 6.- Typical concentration time profile for 2-butyne-1,4-diol hydrogenation. Reaction conditions: temperature, 328 K; pressure, 6 bar; initial, 20% aqueous 2-butyne-1,4-diol solution; active concentration of catalyst, 0.215mg; stirring speed, 550 rpm; total volume, $1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$.

The reaction scheme 1 depicts the plausible mechanism of 2-butyne-1,4-diol hydrogenation attained with the synthesized catalyst. It is worth noticing that neither hydroxybutyraldehyde nor n-butyraldehyde were detected during reaction, as expected with other catalytic systems. From figure 6, it can be concluded that the loss of selectivity is mainly due to the appearance of the alkane.



Scheme 1. 2-butyne-1,4- diol hydrogenation scheme obtained with the synthesized catalyst Pt/bovine bone. A: 2-butyne-1,4-diol, B: 2-butene-1,4-diol, C:butane-1,4-diol, D: crotyl alcohol, E: n-butanol

4. Conclusions

Bovine bone powder is an efficient, low cost support of platinum nanoparticles. The synthesis of this novel bio-nanocomposite is plausible by the direct reduction of the metallic salt and this method leads to obtain 2.2 ± 0.6 nm metallic platinum nanoparticles. This synthesis method is relatively low cost and environmentally friendly since the support is a waste material, the solvent is water and the calcination step is eliminated. The platinum nanoparticles have a Van der Waals bond with the hydroxyl group of the hydroxyapatite on the surface of the bovine bone powder. Finally the system of bovine bone powder- 1% platinum nanoparticles possesses a high catalytic activity and selectivity for hydrogenation reactions. A nearly 100 % conversion of 2-butyne-1,4-diol was achieved. The maximum selectivity towards 2-butene-1,4-diol, was 83% at high conversions. This selectivity is mainly affected by the alkane presence.

Acknowledgment.

This project was supported by a grant from the National Institute on Minority Health and Health Disparities (G12MD007591) from the National Institutes of Health, for the TEM imaging acquired at The Kleberg Advanced Microscopy Center of UTSA. We thank to Dr. Gustavo López Téllez



(CCIQS, Universidad Autónoma del Estado de México) for assistance in XPS studies and Dr. Ivan Garcia Orozco (CCIQS, Universidad Autónoma del Estado de México) for facilities to carry out the hydrogenation reactions. S.A. Gama-Lara acknowledges CONACYT financial support to conduct postgraduate studies.

References and notes

- 1.- Wilson, Michael. Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies. 1a. ed. Ed. Chapman and Hall/ CRC, USA, 2002. pp 4-17- 29-33,56-58,78-81
- 2.- Schubert, Ulrich. Synthesis of inorganic materials. Ed. Wiley-VCH. Alemania, 2000, pp. 311-314,351-358,363-370.
- 3.- Klabunde, Kenneth J. Nanoscale materials in chemistry Ed. Wiley –Interscience. USA, 2001, pp. 1-4, 6-8, 10-11, 17- 20,23-26, 31-33, 35-38, 41-43
- 4.- P. Podsiadlo, S. Paternel, J. Rouillard, Z. Zhang. *Langmuir* 2005, **21**, 11915-11921
- 5.- E. Castro, S. Moreno. A. Vilchis, A. Arenas, M. Avalos. *J. Microbiol. Biotechnol.* 2012, **7**, 1000-1004.
- 6.- A. Vilchis, M. Avalos, S. Gómez, J. Hernández, A. Olivas. T. Zepeda. *App. Cat. B: Environmental*, 2009, **90**, 64–73
- 7.- X. Zhang, Z. Su. *Advanced. Materials*, 2012, **24**, 4574–4577.
- 8.- V. Sanchez, R. Morales-Luckie, P. García, R. Lopez. *Material Letters*: 2007, **62**, 2067-2070
- 9.- Y. Zhang, S. Liu, W. Lu, L. Wang. *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 1142–11446. 10.- H. Wang, H. Jeong, M. Imura, L. Wang, L. Radhakrishnan, N. Fujita, T. Castle, O. Terasaki, Y. Yamauchi. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 14526–14529
- 11.- A. Lemus, Y. Verde-Gómez, L. Álvarez-Contreras. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, **6**, 4176 – 4187
- 12.- L. KONG, G. Duan, G. Zuo. *Mater. Chem. and Phys.*, 2010, **123**, 421–426.



- 13.- L. Ouyang, D. Dotzauer, S. Hogg, J. Macanas, J. Lahitte, M. Bruening, *Cat. Today*, 2010, **156**, 100-106
- 14.- G. Yang, Y. Li, R. Rana, J. Zhu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 1754-1762
- 15.- Y. ZHAN, S. Liu, W. Lu, L. Wang. *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 1142–1144
- 16.- Y. Zhang, D. Kang, C. Saquing, M. Aindow, C. Erkey, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2005, **44**, 4161-4164
- 17.- X. HUANG, C. Guo, J. Zuo. *Small*, 2009, **5**, 361–365.
- 18.- S. Zhang, Yuyan Shao, H. Liao, J. Liu, I. Aksay, G. Yin, Y. Lin. *Chem. Mater.* 2011, **23**, 1079–1081
- 19.- X. ZHANG, Z. Su. *Ad. Mat.*, 2012, **24**, 4574–4577
- 20.- I. Becerril, R. Morales, F. Ureña, J. Arenas, J. Hinestroza, V. Sanchez. *Mat. Lett.*, 2012, **85**, 157–160.
- 21.- M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz, *Ad. Mat.*, 2007, **19**, 1309-1319
- 22.- J. Gomez, D. Cicerone, P. Morando. *J. SAM-CONAMET-AAS 2001*, 25-32.
- 23.- X. Lin, M. Wu, D. Wu, S. Kuga, T. Endo, Y. Huang, *Green Chem.* 2011, **13**, 283–287
- 24.- J. HE, T. Kunitake, A. Nakao. *Chem. Mater*, 2003, **15**, 4401- 4406.
- 25.- Natividad, R. “A kinetic, selectivity and hydrodynamic study of a liquid-phase alkyne hydrogenation in a monolith concurrent downflow contactor (CDC) reactor” Ph. D. Thesis, University of Birmingham, United Kingdom, 2004.
- 26.- M. Telkar, C. Rode, R. Jaganathan, V. Rane. *J. Mol. Cat.*, 2002, **187**, 81–93
- 27.- R. Natividad, R. Kulkarni, K. Nuithitikul, S. Raymahasay, *Chem. Eng. Sci.*, 2004, **59**, 5431 – 5438.
- 28.- R. Morales, V. Sanchez, J. Arenas, J. Perez, *Mat. Lett.*, 2008, **62**, 4195–4197
- 29.- C. Estrada, A. Paz, L. López, *Escuela de Ingeniería de Antioquia*, 2006, **5**, 93-100.
- 30.- File 00-004-0802, International Center for Diffraction Data



- 31.- E. Domashevskaya, A., Al-Zubaidi, D. Goloshchapov, N. Rumyantseva, P. Seredin. Condensed Matter and Interphase Boundaries, 2014, **16**, 134-141.
- 32.- Y. MEI, G. Sharma, Y. Lu. Langmuir, 2005, **21**, 12229-12234
- 33.- L. Suber, I. Sondi, E. Matijevic, V. Goia. Jour. of Coll. and Inter., 2005, **288**, 489–495

3.3 Resultados no publicados

3.3.1. Té verde.

Mediante el análisis de SEM se puede corroborar que existe platino sobre la muestra además de los elementos compuestos en la hidroxiapatita, lo que demuestra que se sintetizaron partículas de platino sobre polvo de hueso de bovino.

El mapeo químico que se observa en la figura 3.2 corrobora la existencia de platino en la muestra además de los elementos que componen la hidroxiapatita.

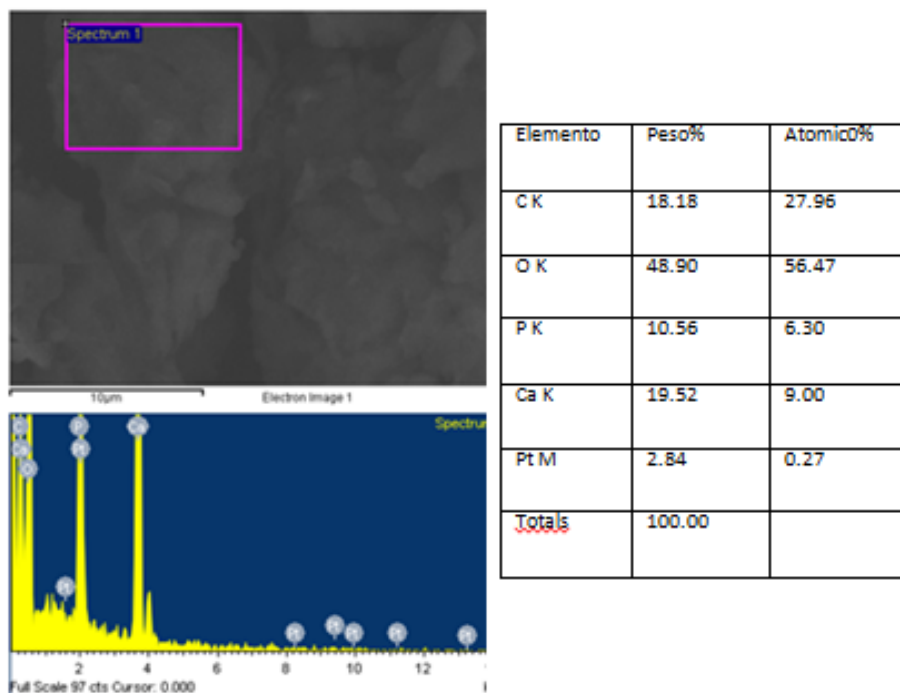


Figura 3.1. a) Imagen SEM (obtenida mediante electrones secundarios) de la muestra platino/polvo de hueso de bovino mediante té verde. b) Espectro tomado de la imagen 3.1a. c) Tabla 3.1 de composiciones elementales figura 3.1.

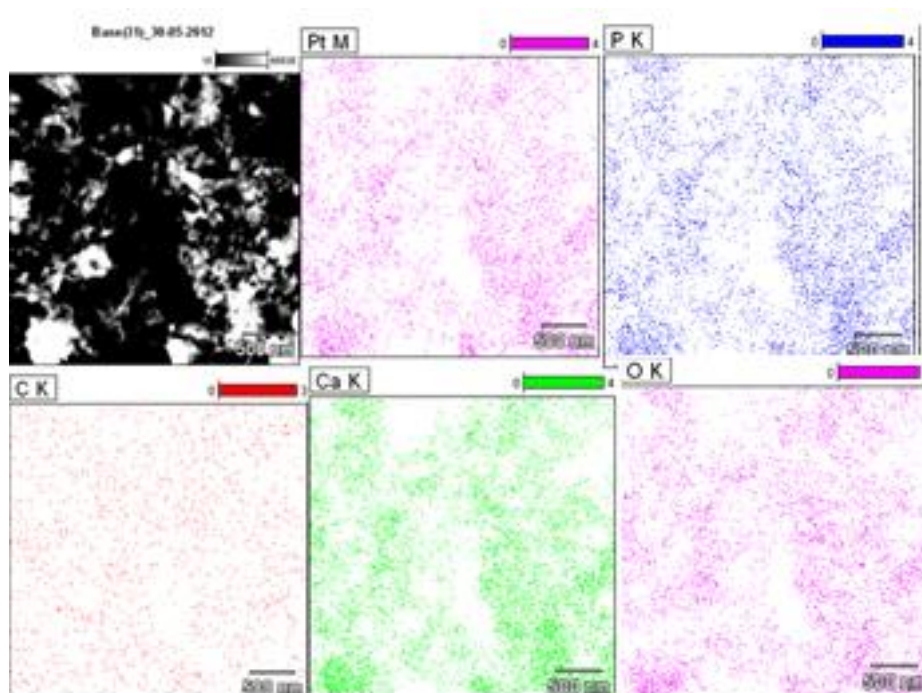
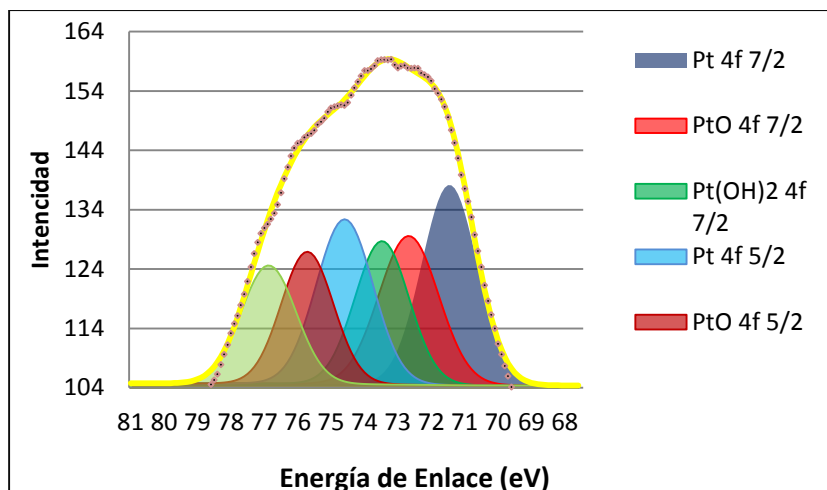


Figura 3.2. Mapeo químico de sistema hueso/platino sintetizado mediante té verde.

Mediante XPS se obtiene el estado de oxidación de los elementos. Mediante el espectro estrecho de platino podemos corroborar que existe tres diferentes compuestos de platino; se encuentra platino metálico en la región 4f7/2 (energía de enlace de 71 eV) y 4f5/2 (energía de enlace de 74.1eV) con un 40% de la muestra total, también está presente el óxido de platino en la región 4f7/2 (energía de enlace de 72.3 eV) y 4f5/2 (energía de enlace de 75.4eV) y se tiene un 32% de la muestra total. También está presente el hidróxido de platino II en la región 4f7/2 (energía de enlace de 73.1eV) y 4f5/2 (energía de enlace de 76.3eV) con un 28% de la muestra total. Se puede observar en la figura 3.3 el espectro estrecho de la zona de platino en donde se observan los tres picos en la región de 4f7/2 y tres para la región de 4f5/2. Estos resultados nos demuestran que no se llevó a cabo una reducción completa de los iones de Pt+4 puesto que el biorreductor no fue tan poderoso para reducir completamente los iones.



	Energía 4f 7/2	Energía 4f 5/2	%
Pt°	71.0	74.1	40
PtO	72.3	75.4	32
Pt(OH)₂	73.1	76.3	28

Figura 3.3. Espectro estrecho de platino mediante XPS del Sistema hueso/platino sintetizado mediante té verde. Tabla 3.2 Composiciones elementales muestra té verde

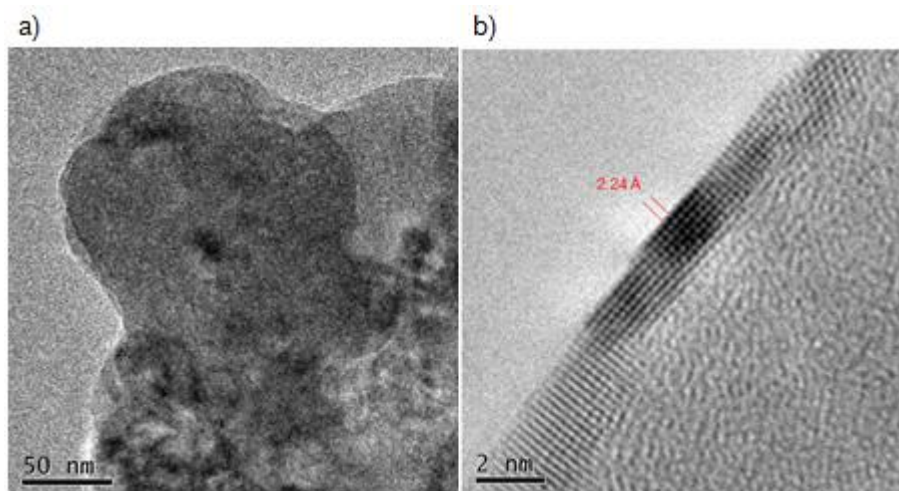


Figura 3.4. Micrografía campo claro de Sistema hueso/platino reducido mediante té verde. b) HRTEM

Mediante la prueba de TEM, figura 3.4 se puede constatar que se obtuvieron nanopartículas de un tamaño entre 7 y 40nm, con una baja dispersidad, teniendo una forma heterogénea y un tamaño muy disperso. Debido a la poca cantidad de partículas observadas fue imposible realizar un histograma para el tamaño de partícula. La figura 3.4b nos muestra una imagen HRTEM en donde se observa una partícula de platino soportada en polvo de hueso de bovino, la partícula de platino tiene una distancia interplanar de 2.25Å lo que corresponde al plano (111) para platino metálico.^[52]

Utilizando el patrón de difracción electrónica de área selecta (SAED), figura 3.5, se pueden observar los puntos correspondientes a los planos (111) y (200)^[52] de platino metálico FCC, y los planos (100) y (112)^[58-59] para óxido de platino con estructura tetragonal, lo que corrobora la información obtenida mediante el XPS y de HRTEM y nos confirma que se obtuvo una partícula policristalina.

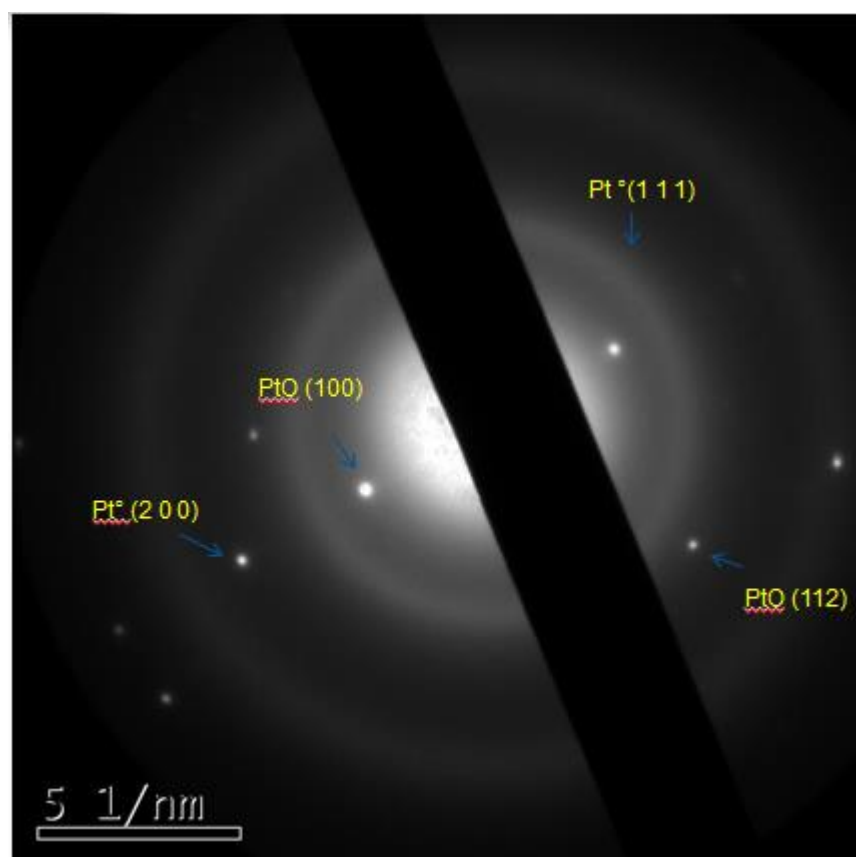


Figura 3.5. Patrón de difracción electrónica de área selecta para la biorreducción mediante té verde.

El sistema hueso/platino sintetizado mediante té verde fue probada en la reacción catalítica de hidrogenación de 2-butino-1,4-diol, después de activar el sistema mediante H_2 se realizó la hidrogenación en donde no se observaron cambios de concentración en el 2-butino-1,4-diol, lo cual nos indica que la síntesis mediante té verde no es ideal para esta reacción, ya que no se observaron gran cantidad de nanopartículas metálicas y se tiene un porcentaje muy bajo de platino metálico.

3.3.2. Té de árnica

El segundo biorreductor utilizado es el té de árnica debido a que muestra propiedades antioxidantes mejores a comparación de la mayoría de las demás emulsiones.

Se realizó un análisis TEM sobre la muestra después de que el polvo de hueso de bovino fue sumergido a diferentes tiempos en la solución de PtCl_4 a una concentración de $1 \times 10^{-2} \text{M}$ y reducido por el té de árnica durante dos horas. Los mejores resultados obtenidos son a un tiempo de 30 segundos de inmersión y se presentan a continuación. En las imágenes de la figuras 4.15 se logra apreciar con claridad las nanopartículas de platino soportadas sobre el polvo de hueso de bovino, la diferencia en la densidad electrónica permite diferenciar con claridad el platino del soporte que está constituido por hidroxiapatita (carbono, calcio, fósforo y oxígeno) y al ser imágenes de campo claro se puede distinguir las partículas al tener un color más oscuro. Las partículas van de un tamaño de 3 a 40nm habiendo pocas que se salen de la distribución que tienen tamaño aproximado de 100nm. La media del tamaño de las nanopartículas es de 8.4nm con una desviación estándar de 11.3nm. El histograma de la figura 3.6 ilustra la distribución de tamaños de las nanopartículas de platino soportadas en polvo de hueso de bovino. Se puede observar que mediante el método de biorreducción es más difícil controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas que tienden a ser cuasiesféricas y tienen una dispersidad mejor que la obtenida mediante té verde pero menos que la obtenida mediante el método químico.

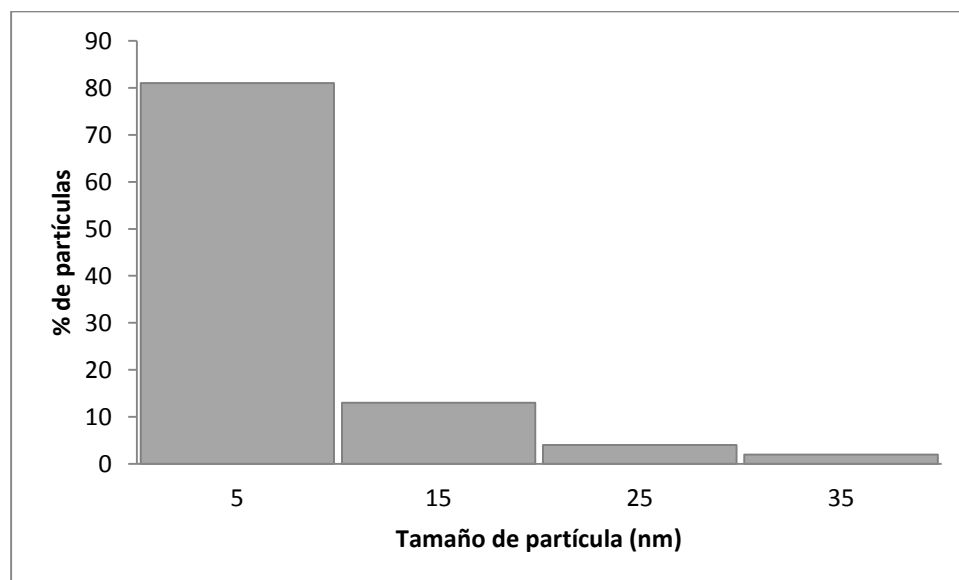


Figura 3.6.- Histograma sobre tamaño de partícula de platino soportada en hueso de bovino mediante la biorreducción de té de árnica

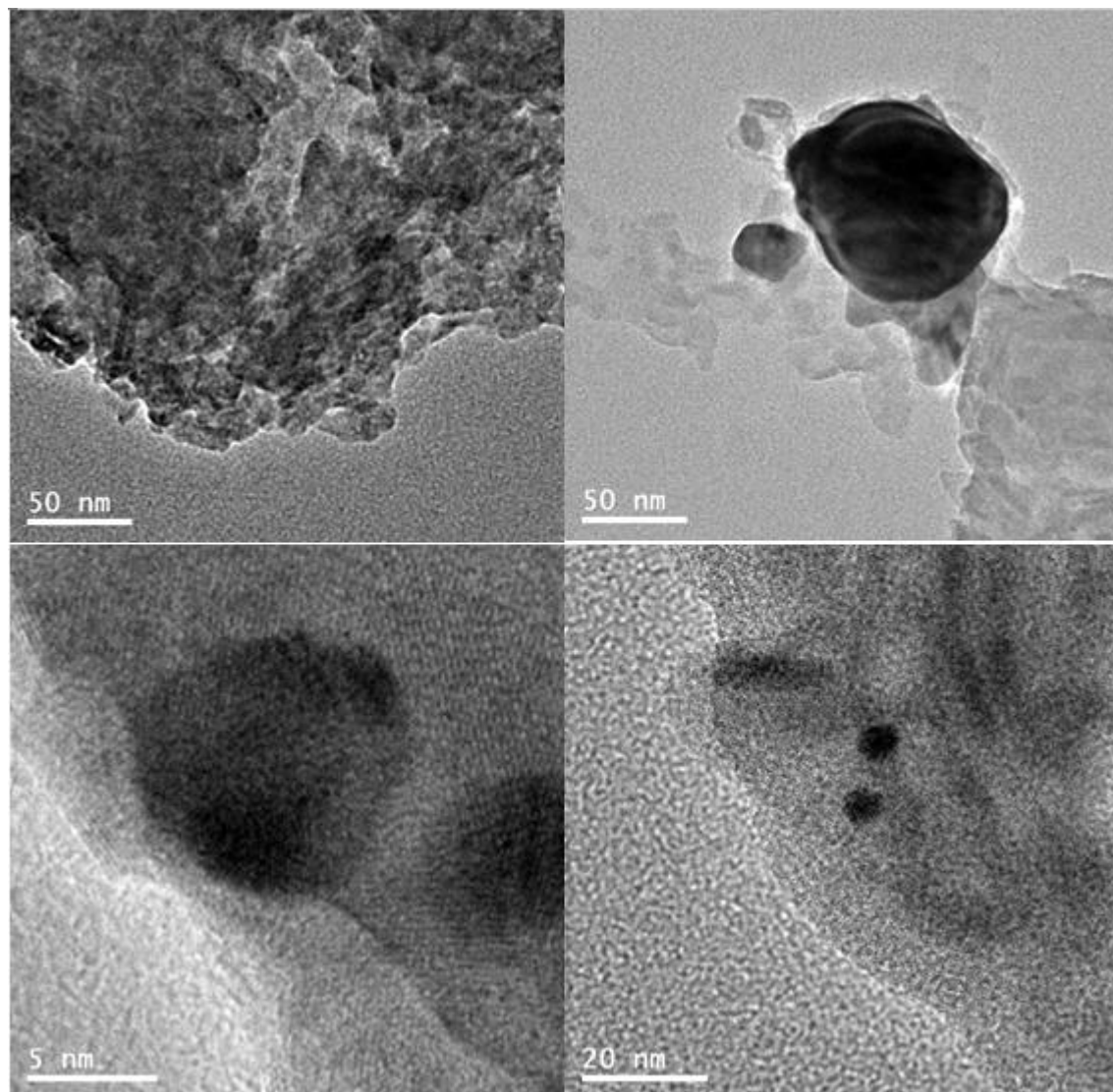


Figura 3.7. Micrografía campo claro de Sistema hueso/platino reducido mediante té de árnica.

La figura 3.8 muestra dos imágenes de HRTEM donde se pueden observar dos partículas de platino soportada en polvo de hueso de bovino, una de las partículas de platino tiene una distancia interplanar de 2.25\AA lo que corresponde al plano (111) para platino metálico, en la otra se identifican dos distancias interplanares, una con 2.25\AA que corresponde al plano (111) de platino metálico FCC^[52] y la otra con 2.66\AA que corresponde al plano (101) de óxido de platino tetragonal^[58].

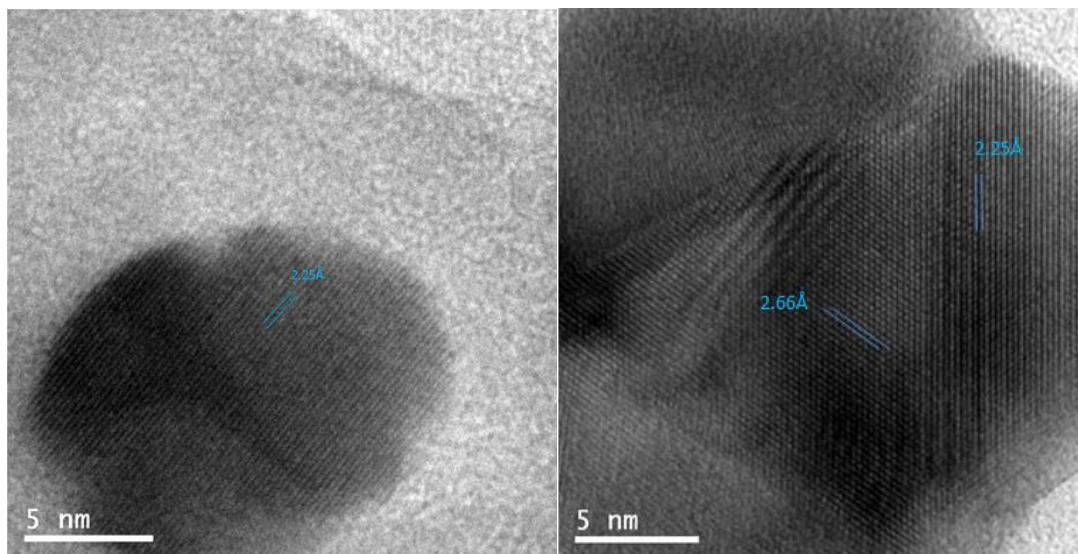


Figura 3.8. Micrografía HRTEM de Sistema hueso/platino reducido mediante té de árnic.

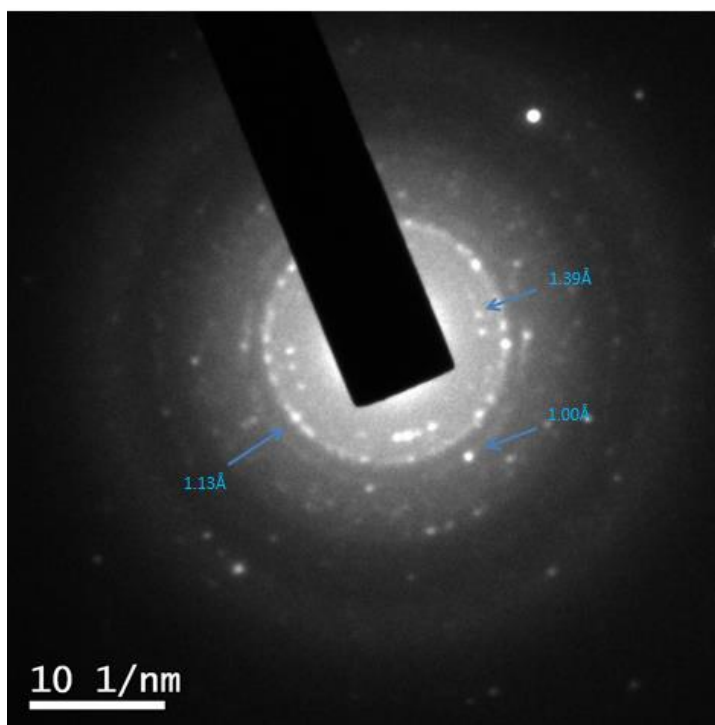


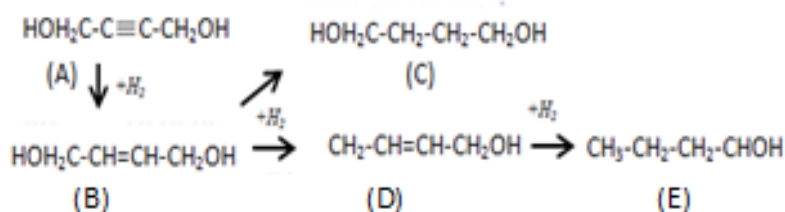
Figura 3.9. Patrón de difracción electrónica de área selecta para la biorreducción mediante té de árnic.

Utilizando el patrón de difracción electrónica de área selecta (SAED), Figura 3.9, se pueden observar los puntos correspondientes a los planos (200) y (311)^[52] de platino metálico FCC, y los planos (300)^[60] para óxido de platino con estructura tetragonal.

Como se observa en el HRTEM la síntesis mediante té de árnica da como resultado partículas policristalina de con baja polidispersidad, de tamaños y formas heterogéneas siendo la semiesférica la forma más repetida.

3.3.3. Catálisis de hidrogenación

La actividad catalítica del sistema Platino/hueso fue probada en la reacción de hidrogenación de 2-butino-1,4-diol en un reactor batch. La selectividad para el 2-buteno-1,4-diol fue en el rango de 86% para la conversión de alquino al alqueno. Aparte del 2-buteno-1,4-diol, otros productos formados fueron el n-butanol y alcohol crofílico. La figura 6 muestra un típico perfil de concentración vs tiempo de una hidrogenación de 2-butino-1,4-diol usando polvo de hueso de bovino como catalizador al 1%. Usando este sistema la conversión del 2-butino-1,4-diol fue del 100% después de 3.5 horas. La selectividad más alta fue con 2-buteno-1,4-diol con 83% después de 3 horas de reacción. La actividad catalítica tiene una correlación muy alta con la concentración de las partículas de platino metálico. Así, se espera que la actividad aumente si la presencia de Pt⁰ se minimiza. Utilizando las nanopartículas de platino sintetizado mediante té de árnica se obtiene una conversión de 2-butino-1,4-diol del 100% en 3 horas de reacción y una selectividad del 96.5%. Además, Talker [41] sugiere que el pretratamiento con H₂ puede aumentar la selectividad del sistema catalítico; además a más alta presión de H₂ y más alta temperatura puede mejorar la absorción de H₂ y la velocidad inicial de la reacción. Estas condiciones pueden ser utilizadas en investigaciones posteriores.



Esquema 1. Esquema de hidrogenación de 2-butino-1,4- diol obtenido mediante el catalizador sintetizado Platino/hueso de bovino. A: 2-butino-1,4-diol, B: 2-buteno-1,4-diol, C: butano-1,4-diol, D: alcohol crofílico, E: n-butanol.

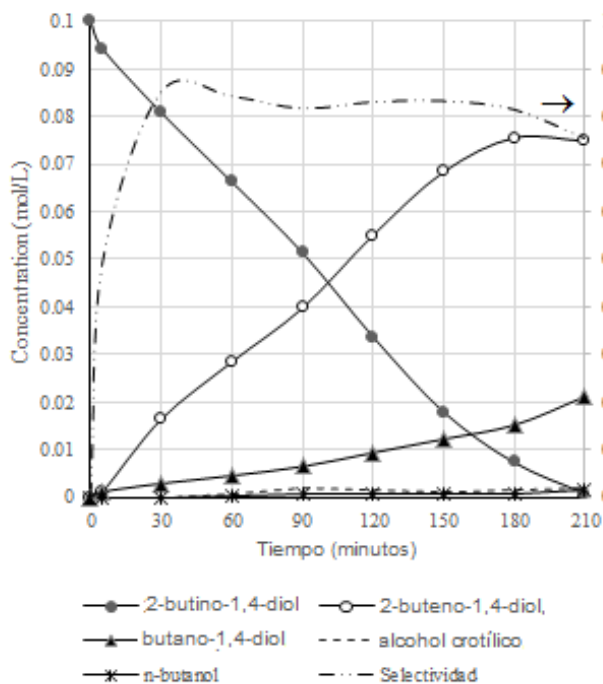


Figure 3.10. Perfil de concentración vs tiempos de reacción para la hidrogenación de 2-butino-1,4-diol síntesis mediante NaBH₄. Condiciones de la reacción: temperatura, 328 K; presión, 6 bar; concentración inicial, 20% solución acuosa de 2-butino-1,4.diol; concentración activa del catalizador, 0.215mg; velocidad de agitación, 550 rpm; volumen total, 1.5×10⁻⁴ m³.

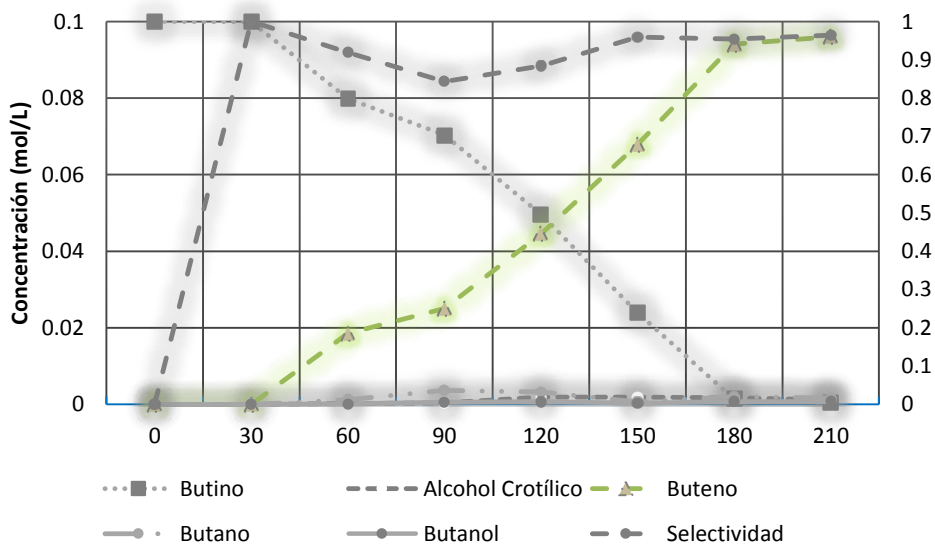


Figure 3.11. Perfil de concentración vs tiempos de reacción para la hidrogenación de 2-butino-1,4-diol síntesis mediante té de árnica. Condiciones de la reacción: temperatura, 328 K; presión, 6 bar; concentración inicial, 20% solución acuosa de 2-butino-1,4.diol; concentración activa del catalizador, 0.215mg; velocidad de agitación, 550 rpm; volumen total, 1.5×10⁻⁴ m³.

El esquema 1 de la reacción describe el mecanismo de la hidrogenación de 2-butino-1.4-diol alcanzada con el catalizador sintetizado. Vale la pena notificar que ni el n-butiraldehído ni el hidroxibutiraldehído fueron detectados durante la reacción. Mediante la figura 3.10 se puede concluir que la pérdida de la selectividad es mayormente debido a la aparición del alcano. La figura 3.11 muestra la hidrogenación de 2-butino-1.4-diol utilizando nanopartículas sintetizadas mediante té de árnica, donde se puede observar el cambio de conversión.

En la figura 3.12 se puede observar la actividad catalítica de las nanopartículas sintetizadas mediante a) NaBH_4 y b) té de árnica. La actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de los materiales sintetizados no depende de manera significativa del agente reductor (NaBH_4 $K=0.0009\text{mol/dm}^3\cdot\text{min}$ y té de árnica $K=0.001\text{mol/dm}^3\cdot\text{min}$). Sin embargo la selectividad hacia el producto intermediario si depende del agente reductor, siendo mejor cuando se emplea árnica (96.5%) que cuando se emplea NaBH_4 (83%). La síntesis de nanopartículas de platino sintetizadas mediante té de árnica evita el uso de la adición de bases para obtener selectividades arriba del 90% en la hidrogenación del 2-butino-1.4-diol. Telkar e investigadores indican que con 1% Pt/CaCO_3 obtuvieron una selectividad del 83% y al agregar amoniaco en la reacción de hidrogenación se obtiene un 100% de selectividad⁴¹

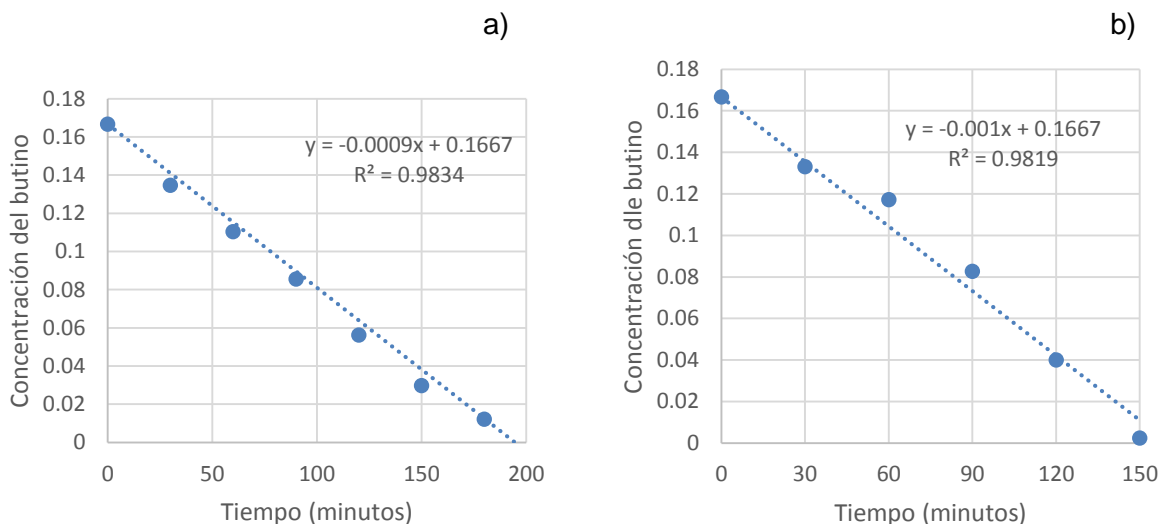


Figura 3.12. Perfil de concentración de 2-butino-1,4-diol vs tiempo a) Nanopartículas de platino sintetizado mediante NaBH_4 b) Nanopartículas de platino sintetizadas mediante té de árnica



Para la síntesis de nanopartículas de platino ambos métodos utilizados lograron reducir los iones platino hasta obtener nanopartículas de platino de tamaños menores a 10nm en ambos casos. El soporte utilizado fue el hueso de polvo de bovino el cual tiene una alta afinidad a las partículas metálicas lo cual se puede observar en las imágenes del microscopio electrónico de barrido pues se pueden observar las nanopartículas de platino sobre el soporte. Ambos métodos dan gran porcentaje de platino metálico pero también se puede observar óxido de platino en la muestra. Para observar la actividad catalítica se llevó a cabo una reacción de hidrogenación de 2-butino-1,4-diol en donde la conversión del reactivo fue de un 100% en ambos métodos, teniendo una velocidad muy similar en ambos métodos. Por otro lado la selectividad para obtener 2-buteno-1,4-diol para las partículas sintetizadas mediante el método químico fue del 83% y para las biológico fue del 96% lo cual se puede explicar por tratarse de un medio más básico que existe al sintetizar mediante té de árnica y esto favorece la selectividad para esta reacción.



4. Conclusiones

El polvo de hueso de bovino puede ser utilizado como soporte de nanopartículas de platino. Los grupos hidroxilo, de la hidroxiapatita, que se encuentran en la superficie, tienen un fuerzas electrostáticas de Van der Waals con las nanopartículas de platino. El soporte es de bajo costo, fácil tratamiento, un material biodegradable, es un material de desecho y es amigable con el medio ambiente.

Mediante el método de reducción de sales químicas utilizando borohidruro de sodio como agente reductor se obtienen nanopartículas de 2.2 ± 0.6 nm con forma cuasiesférica y una gran polidispersidad. Las nanopartículas de platino son policristalinas y contienen platino metálico (63%) y óxido de platino (37%).

Mediante la biorreducción utilizando té de árnica como agente reductor se logran obtener nanopartículas de 8.4 ± 11.3 nm la mayor parte con forma cuasiesférica y buena polidispersidad. El Sistema de polvo de hueso de bovino/1% de nanopartículas de platino demostró una gran capacidad catalítica al tener una conversión del 100% del 2-butino-1,4-diol con partículas sintetizadas mediante ambos métodos. La selectividad para obtener el 2-buteno-1,4-diol fue mayor para las partículas sintetizadas mediante la biorreducción al obtener un 96% de selectividad contra un 83% por el otro método. La velocidad de la reacción también fue mayor utilizando las partículas sintetizadas mediante la biorreducción.



5. Referencias bibliográficas

- 1 WILSON, Michael. Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies. 1a. ed. Ed. Chapman and Hall/ CRC, USA, 2002. pp 4-17- 29-33,56-58,78-81
- 2 SCHUBERT, Ulrich. Synthesis of inorganic materials. Ed. Wiley-VCH. Alemania, 2000, pp. 311-314,351-358,363-370.
- 3 KLABUNDE, Kenneth J. Nanoscale materials in chemistry Ed. Wiley –Interscience. USA, 2001, pp. 1-4, 6-8, 10-11, 17- 20,23-26, 31-33, 35-38, 41-43
- 4 NITIN ,K., Abhijeet S., Devendra J., Upadhyay, M. “Green synthesis of silver nanoparticles using *argimone mexicana* leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities” Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2010, volume 5, 483-489, No 2.
- 5 GOVENDER Y., Riddin T. L., Gericke M., Whiteley C. G. “On the enzymatic formation of platinum nanoparticles” J Nanopart Res, 2010, 261–271, vol. 12.
- 6 HUANG J., Li Q., Sun D., Lu Y., Su Y., “Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *cinnamomum camphora* leaf” Nanotechnology, 2007, 105104 (11pp), vol. 18.
- 7 KHALEEL S., Govindarajua K., Manikandanb R., Ahnc J., “Phytochemical mediated gold nanoparticles and their PTP 1B inhibitory activity”, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 405–409, vol. 75.
- 8 JIA L., Zhang Q., Li Q., Song H., “The biosynthesis of palladium nanoparticles by antioxidants in *Gardenia jasminoides Ellis*: long lifetime nanocatalysts for *p*-nitrotoluene hydrogenation”, Nanotechnology, 2009, 385601 (10pp), vol. 20
- 9 Li, S., Shen, Y., Xie, A., Yu, X., Qiu, L., Zhang, L., & Zhang, Q. (2007). Green synthesis of silver nanoparticles using *Capsicum annuum* L. extract. *Green Chem.*, 9(8), 852-858.
- 10 Harris, A. T., & Bali, R. (2008). On the formation and extent of uptake of silver nanoparticles by live plants. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(4), 691-695.
- 11 Lukman, A. I., Gong, B., Marjo, C. E., Roessner, U., & Harris, A. T. (2011). Facile synthesis, stabilization, and anti-bacterial performance of discrete Ag nanoparticles using *Medicago sativa* seed exudates. *Journal of colloid and interface science*, 353(2), 433-444.
- 12 Kalishwaralal, K., Deepak, V., Ramkumarpandian, S., Nellaiah, H., & Sangiliyandi, G. (2008). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the culture supernatant of *Bacillus licheniformis*. *Materials Letters*, 62(29), 4411-4413.



- 13 Bar, H., Bhui, D. K., Sahoo, G. P., Sarkar, P., De, S. P., & Misra, A. (2009). Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 339(1), 134-139.
- 14 Philip, D. (2010). Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(5), 1417-1424.
- 15 Loo, Y. Y., Chieng, B. W., Nishibuchi, M., & Radu, S. (2012). Synthesis of silver nanoparticles by using tea leaf extract from *Camellia sinensis*. *International journal of nanomedicine*, 7, 4263.
- 16 Rao, S. V. (2011). Picosecond nonlinear optical studies of gold nanoparticles synthesised using coriander leaves (*Coriandrum sativum*). *Journal of Modern Optics*, 58(12), 1024-1029.
- 17 Judy, J. D., Unrine, J. M., Rao, W., Wirick, S., & Bertsch, P. M. (2012). Bioavailability of gold nanomaterials to plants: importance of particle size and surface coating. *Environmental science & technology*, 46(15), 8467-8474.
- 18 Kumar, V., & Yadav, S. K. (2009). Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. *Journal of chemical Technology and Biotechnology*, 84(2), 151-157.
- 19 Kerman, K., Morita, Y., Takamura, Y., Ozsoz, M., & Tamiya, E. (2004). Modification of *Escherichia coli* single-stranded DNA binding protein with gold nanoparticles for electrochemical detection of DNA hybridization. *Analytica chimica acta*, 510(2), 169-174.
- 20 Boruah, S. K., Boruah, P. K., Sarma, P., Medhi, C., & Medhi, O. K. (2012). Green synthesis of gold nanoparticles using *camellia sinensis* and kinetics of the reaction. *Advanced Materials Letters*, 3(6), 481.
- 21 DARDER, M., Aranda, P., Ruiz, E. "Bionanocomposites: A new concept of ecological, Bioinspired, and functional Irbid Materials". *Advanced Materials* DOI: 10.1002/adam.200602328
- 22 GÓMEZ del Río, J. A., Cicerone, D. S., Morando, P. J. "Aplicación de materiales naturales a purificación de efluentes: columnas de hidroxapatita y calcita como intercambiadores de materiales pesados." *Jornadas SAM-CONAMET-AAS 2001*, 25-32.
- 23 HE, J., Kunitake, T., Nakao, A. "Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibres." *Chem. Mater*, 2003, 15, 4401- 4406.
- 24 HE, J., Ichinose, I., Kunitake, T. Nakao, A. "In situ synthesis of noble metal nanoparticles in ultrathin TiO₂- gel films by a combination of ion-exchange and reduction processes". *Langmiur*, 2002, 18, 10005- 10010
- 25 AHMADI, T. S., Wang, Z. L., Henglein, A., El-Sayed, M. A. "Cubic colloidal platinum nanoparticles". *Chemistry of materials*, volumen 8 número 6. USA, 1996,



26 ZHANG, Y., Kang, D., Saquing, C., Aindow, M., Erkey, C. "Supported Platinum Nanoparticles by Supercritical Deposition". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 4161-4164.

27 MAFUNÉ, F., Kohno, J., Takeda, Y., Kondow, T. "Nanoscale soldering of metal nanoparticles for construction of high-order structures". *Langmuir*, 2006, 4480- 4482.

28 GUO, X., Yang, C. Liu, P., Cheng, M., Chao, K. "Formation and growth of platinum nanostructures in cubic mesoporous silica". *Crystal Growth & Design*, 2005, vol. 5, numero 1, 33-36.

29 PEREZ, H., Pradeau, J.-P., Albouy, P.-A., Perez-Omil, J. "Synthesis and characterization of functionalized platinum nanoparticles". *Chem. Mater*, 1999, 11, 3460- 3463

30 Sanchez, V., Morales-Luckie, R., García, P., Lopez, R. "An aqueous-phase synthetic route for ruthenium nanoparticles in cellulose nitrate fibre". *Material Letters*: 2007, vol. 62, 2067-2070

31 DAI, J., Bruning, M. "Catalytic nanoparticles formed by reduction of metal ions in multilayered polyelectrolyte films." *Nano Letters*, 2002, vol. 2 No. 5, 497-501.

32 JOLY, S., Kane, R., Radzilowski, L., Wang, T, Wu, A. "Multilayer nanoreactors for metallic and semiconducting particles". *Langmuir*, 2000, 16,- 1354- 1359

33 HE, J., Kunitake, T., Nakao, A. "Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibres." *Chem. Mater*, 2003, 15, 4401- 4406.

34 PETROSKI, J. M., Green, T. C., El- Sayed M. "Self-assembly of platinum nanoparticles of various size and shape". *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 5542, 5547.

35 <http://es.wikipedia.org/wiki/Platino>

36 COTTON, F. Albert y Wilkinson, Geoffrey. Química inorgánica avanzada, 9ª ed. Ed. Limusa, México, 2001, pag. 1084- 1095

37 X. Lin, M. Wu, D. Wu, S. Kuga, T. Endo, Y. "Polyelectrolyte-Multilayer-Supported Au@Ag Core-Shell Nanoparticles with High Catalytic Activity"
Huang, *Green Chem.* 2011, 13, 283–28

38 X. HUANG, C. Guo, J. Zuo. "An Assembly Route to Inorganic Catalytic Nanoreactors Containing Sub-10-nm Gold Nanoparticles with Anti-Aggregation Properties." *Small*, 2009, 5, 361–365.

39 CHANG, Raymond. Química. 7a. ed. Ed. Mc Graw- Hill, México, 2205, pp. 541, 543-546, 548



40 SARALA, G., Rao, J. "Room temperature synthesis of colloidal platinum nanoparticles" Bull. Mater Sci. 2000, Vol. 23, No. 6 , 467- 470

41_TALKER, M., Rode, C., Jaganathan, R., Rane, V. "Platinum catalyzed hydrogenation of 2-butyne-1-4-diol". Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2002, Vol. 187, 81-93.

42 UTPAL, k., Singh, M., Vannice, A. "Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts" 2001, vol 213, 1-24

43 CAMPELO, J., Luna, D., Luque, R., Marinas, J. "Sustainable preparation of supported Metal nanoparticles and their applications in catalysis" ChemSusChem, 2009, volume 2, 18-45

44 FARALDOS, M., & Goberna, C. (Eds.). (2002). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

45.- BARRIO Paredes, Rafael Ángel. Formación de imágenes en el microscopio electrónico. UNAM, México, 1982, pp. 9-12

46 Matin, C, G. www.uma.es/scai/servicios/microscopia_electronica/microscopia_electronica

47 WALLIS, T.E. Microscopia analítica. Ed. Acribia, España, 1968, pp. 9.

48. Materials Evaluation and Engineering, Inc <http://www.mee-inc.com./eds.html#analytical>

49.- R. Morales, V. Sanchez, J. Arenas, J. Perez, Mat. Lett., 2008, 62, 4195–4197

50 Natividad, R. "A kinetic, selectivity and hydrodynamic study of a liquid-phase alkyne hydrogenation in a monolith cocurrent downflow contactor (CDC) reactor" Tesis de Doctorado, University of Birmingham, Reino Unido, 2004.

51 MARAIS, P., Azevedo, R., Rabelo, D., Lima, E. "Synthesis of Magnetic Nanoparticles in mesoporous copolymer template: A model system for mass- Loading Control". Chemistry of materials, 2003, volumen 15, No 13.