

ESTUDIS D'INTERACCIÓ ENTRE NANOPARTÍCULES DE PLATA I SÒLS AGRÍCOLES. EFECTES EN LA FORMA I MIDA DE LES NANOPARTÍCULES.

Estudiant: Guillem Jiménez Travé Grau en Química

Correu electrònic: guillem2313@gmail.com

Tutor: Mònica Iglesias i Juncà

Cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Mònica Iglesias i Juncà

Nom del cotutor*:

Empresa / institució: Universitat de Girona

Correu(s) electrònic(s): monica.iglesias@udg.edu

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació:

Resum

Avui en dia l'ús de nanopartícules s'ha incorporat en molts aspectes de la nostra vida diària. Ja sigui perquè són generades per fenòmens naturals o pel fet de que cada cop són utilitzades en productes que utilitzem durant el dia a dia com productes d'higiene personal o desinfectants, o simplement perquè és un camp en el que s'està treballant molt per millorar productes mèdics, tecnològics...

Moltes d'aquestes nanopartícules arriben a les aigües residuals, les quals van a parar a les depuradores. Moltes d'aquestes aigües residuals i fangs de depuradores acaben arribant a sòls agrícoles.

Segons alguns estudis que s'han realitzat durant aquest últims anys, aquestes nanopartícules poden interaccionar amb el sòl i aquesta interacció depèn de les característiques pròpies del sòl com són la capacitat de bescanvi iònic, la conductivitat, la quantitat de matèria orgànica, la mida dels granulats... i també de les pròpies característiques de la nanopartícula (la mida, la seva superfície, el tipus de nanopartícula...)

En aquest treball ens hem centrat en observar com aquestes nanopartícules (en el nostre cas nanopartícules de plata de 77.5 nm de diàmetre) interaccionen amb el sòl. Hem comprovat que la majoria d'aquestes nanopartícules queden retingudes en el sòl i només una petita fracció es pot recuperar un cop han estat en contacte amb aquest durant una o dues setmanes. S'ha observat que, depenent del tipus de sòl i del procediment experimental seguit, aquestes nanopartícules pateixen canvis en la seva mida i algunes d'elles s'oxiden i passen a plata iònica. Un dels paràmetres que més afecten la mida i forma de la plata és la temperatura a la que s'assequen els sòls.

Per poder determinar aquestes nanopartícules es treballarà amb dues tècniques instrumentals com són el ICP-OES i el ICP-MS. En aquest darrer es treballa amb el mètode de *single particle* (SP) per tal de poder distingir la plata iònica de la plata en forma de nanopartícula. A més a més un dels reptes d'aquest treball era poder determinar la mida de les nanopartícules. Per fer-ho s'ha preparat una fulla de càlcul, amb la qual hem determinat la mida de les partícules, la porció de nanopartícules i la concentració en número de nanopartícules; el full de càlcul ha sigut validat amb nanopartícules de 3 mides diferents.

Resumen

Hoy día el uso de nanopartículas se ha incorporado en muchos aspectos de nuestra vida diaria. Ya sea porque son generadas por fenómenos naturales o por el hecho de que cada vez son utilizados en productos que utilizamos durante el día a día como productos de higiene personal o desinfectantes, o simplemente porque es un campo en el que se está trabajando mucho para mejorar productos médicos, tecnológicos...

Muchas de estas nanopartículas llegan a las aguas residuales, las cuales van a parar a depuradoras. Muchas de estas aguas residuales y lodos de depuradoras acaban llegando a suelos agrícolas.

Según algunos estudios que se han realizado durante estos últimos años, estas nanopartículas pueden interaccionar con el suelo y esta interacción depende de sus características propias del suelo, como son la capacidad de iónica de intercambio, la conductividad, la cantidad de órganos de materia, el tamaño de los granulados... y también debido a las propias características de la nanopartícula (tamaño, su superficie, el tipo de nanopartícula...)

En este trabajo nos hemos centrados en observar cómo estas nanopartículas (en nuestro caso nanopartículas de plata de 77,5 nm de diámetro) interactúan con el suelo. Hemos comprobado que la mayoría de estas nanopartículas se retienen en el suelo y sólo una pequeña fracción pueden recuperarse una vez han estado en contacto con este durante una o dos semanas. Se ha observado que, dependiendo del tipo de suelo y del procedimiento experimental seguido, estas nanopartículas sufren cambios en su tamaño y algunas de ellas se oxidan y pasan a plata iónica. Uno de los parámetros que más afectan el tamaño y forma de la plata es la temperatura a la secuencia de los suelos.

Para poder determinar estas nanopartículas se trabajará con unos instrumentos técnicos como son el ICP-OES y el ICP-MS. En este último se trabaja con el método de partícula única (SP) para poder distinguir la plata iónica de la plata en forma de nanopartícula. Además, uno de los retos de este trabajo era poder determinar el tamaño de las nanopartículas. Para ello se ha tenido que preparar una hoja de cálculo, con la que hemos determinado el tamaño de las partículas, la Propio de nanopartículas y la concentración en número de nanopartículas, la hoja de cálculo ha sido validado con 3 nanopartículas de diferentes3 tamaños diferentes.

Summary

Nowadays, the use of nanoparticles has been incorporated into many aspects of our daily lives. Either because they are generated by natural phenomena or because they are increasingly used in products that we use during the day to day as personal hygiene products or disinfectants, or simply because it is a field in which much work is being done to improve medical, technological products...

Many of these nanoparticles reach the wastewater, which goes to the sewage treatment plants. Many of these wastewater and sewage sludge end up reaching agricultural land.

According to some studies that have been carried out in recent years, these nanoparticles can interact with the soil and this interaction depends on their soil characteristics, such as the ion exchange capacity, conductivity, quantity of matter organs, the size of granules ... and also due to the characteristics of the nanoparticle (size, surface area, type of nanoparticle ...)

In this work we focus on observing how these nanoparticles (in our case they will be nanoparticles of silver of 77.5 nm in diameter) interact with the ground. We have verified that most of these nanoparticles are retained in the soil and only a small fraction can be recovered once they have been in contact with the ground for one or two weeks. It has been observed that, depending on the type of soil and the experimental procedure followed, these nanoparticles undergo changes in size and some of them are oxidized and passed to the silver ion. One of the parameters that most affect the size and shape of silver is the temperature in the soil sequence.

In order to determine these nanoparticles, it will work with technical instruments such as ICP-OES and ICP-MS. In this last one, it works with the unique particle method (SP) in order to be able to distinguish ionic silver from silver in the form of a nanoparticle. In addition, one of the challenges of this work was to be able to determine the size of the nanoparticles. To do this, we had to prepare a spreadsheet, with which we determined the size of the particles, their nanoparticles and their concentration in the number of nanoparticles; the spreadsheet has been validated with 3 nanoparticles of Different3 different sizes.

Índex

1. Introducció	2
1.1 Tipus de nanopartícules	2
1.2 Propietats i aplicacions de les nanopartícules	3
1.3 Toxicitat de les nanopartícules	4
1.4 Determinació de les nanopartícules	6
2. Objectius	8
3. Procediment experimental	8
3.1 Reactius i materials	8
3.2 Aparells i instruments	9
3.3 Sòls i nanopartícules estudiades	10
3.4 Metodologia	11
3.4.1 Preparació de suspensió de nanopartícules i solucions patró	11
3.4.2 Adsorció de nanopartícules en el sòl	12
3.4.3 Lixiviació de nanopartícules del sòl	12
3.4.4 Determinació de la mida i de la concentració en nombre de partícula i concentració en nombre de nanopartícula	13
4. Resultats i discussió	17
4.1 Adsorció i lixiviació de AgNPs en diferents sòls	17
4.1.1 Lixiviacions en sòls secs i humits	19
4.1.2 Lixiviació en sòls assecats a diferents temperatures	19
4.1.3 Lixiviació modificant el procés del DIN	20
4.2 Estudi de la mida i concentració en nombre de nanopartícula	21
4.2.1 Estudi de la mida i concentració en nombre de nanopartícula en funció de deixar el sòl humit o sec després de l'adsorció	24
4.2.2 Estudi de la mida i concentració en nombre de nanopartícula en funció dels sòls assecats a diferent temperatura	26
4.2.3 Estudi de la mida i concentració en nombre de nanopartícula en funció del moment de sonicació	26
5. Termes de sostenibilitat i ètica	27
6. Conclusions	28
7. Bibliografia	29

1. INTRODUCCIÓ

Avui en dia l'ús de nanopartícules ha guanyat importància tant en el món industrial com en la vida domèstica. Per exemple s'han introduït en camps com la medicina, la construcció, el tèxtil, els aliments, els cosmètics, l'agricultura... és a dir, estan molt presents en la nostra vida ja sigui directament o indirectament.

Cal tenir en compte que les nanopartícules poden provenir de dos tipus de fonts. Una d'elles són els desastres naturals que contribueixen a generar nanopartícules. Un exemple d'aquests desastres naturals vindrien a ser les erupcions volcàniques o els incendis forestals. A més, tenim una segona font de nanopartícules que serien les fonts antropogèniques com les emissions industrials que generen moltes nanopartícules. [1]

1.1 TIPUS DE NANOMATERIALS

Les nanopartícules són compostos naturals o artificials amb les tres dimensions d'entre 1 a 100 nm. A banda de les nanopartícules hi ha altres tipus de nanomaterials com les nanofibres i els nanotubs.

Avui en dia s'han fet diferents classificacions de nanomaterials una d'elles és la següent establerta per Stephen J. Klaine et al. [2]

- Nanotubs de carboni (CNT), els quals es caracteritzen per ser nanomaterials amb dues de les tres dimensions en l'escala nanomètrica, són estructures basades en ful·lerens i presenten amb una excel·lent conductivitat tèrmica i elèctrica. Els CNT són útils per utilitzar-se en la indústria aeroespacial, en els plàstics o en el camp de la medicina.
- Nanomaterials compostos amb metalls, aquests tipus de materials són utilitzats en plaques solars, pintures, en les cremes solars... Un exemple serien ZnO i el TiO₂.
- Nanocristalls semiconductors coneguts amb el nom de Quantum Dots (QD). Aquests QD tenen un nucli reactiu que pot estar format per metalls o semiconductors envoltat per una capa protectora de sílica o ZnS que el protegeix de la oxidació. els qual s'utilitzen en el camp de la medicina. Un exemple serien els QD de ZnSe.
- Metalls de valència zero. Són materials que gràcies a les seves propietats reductores s'utilitzen per netejar aigües, plantes, ja que permeten l'eliminació de nitrats per exemple. Un exemple serien les nanopartícules de ferro, que s'utilitzen per eliminar nitrats.

- Dendrímers, els quals són polímers multifuncionals de mida controlada que s'utilitzen en el camp de la biologia i la ciència dels materials. Alguns exemples serien els sensors químics o les macrocàpsules.

1.2 PROPIETATS I APLICACIONS DE LES NANOPARTÍCULES

A diferència dels materials de microescala, les nanopartícules presenten unes potents propietats magnètiques, òptiques i electròniques. Aquestes diferències de propietats són degudes a la superfície de la nanopartícula, al ser de mida tant petita els hi dóna la capacitat de poder interaccionar amb altres compostos amb major capacitat.

Un altre factor és la seva major capacitat per reaccionar gràcies a la capacitat que tenen per acceptar o cedir càrrega. Això es gràcies a que les nanopartícules tenen un moment magnètic degut a electrons no aparellats.

Tal com s'explica en alguns treballs [3] les nanopartícules poden adherir-se a diferents superfícies possiblement degut a repulsions electrostàtiques, forces de van der Waals i/o forces magnètiques.

Com ja s'ha esmentat les nanopartícules s'utilitzen en diversos camps avui en dia degut a les seves propietats, continuació s'esmenten alguns dels més importants:

Primer de tot les trobem en la medicina, en aquest camp cada cop tenen major importància ja que contínuament s'intenten trobar nous medicaments, productes... que millorin la vida de les persones. Una de les seves principals aplicacions en la medicina és la capacitat per utilitzar-se en la detecció de malalties i en els implants de teixits (gràcies a que milloren la compatibilitat del nou teixit amb l'organisme).

Un altre camp on els nanomaterials cada cop tenen major impacte és en el món de la tecnologia. Com tots sabem cada cop s'utilitza més tecnologia en la vida quotidiana, per exemple mòbils, *tablets*, iPod, ràdios, ordinadors, videoconsol·les... per tant, gràcies a les capacitats físiques i químiques d'algunes nanopartícules, aquestes permeten millorar el rendiment d'aquests productes.

En el cas particular de les nanopartícules de plata, s'utilitza en productes en els que es desitja una funció antisèptica. Això vol dir que es troba en productes que s'apliquen a la pell o sobre alguns teixits per tal d'evitar possibles infeccions. Alguns productes que en contenen són els productes de bellesa i d'higiene personal com els sabons, alcohols de curar, productes amb

iode (betadine)... en els que produeixen una protecció microbial durant el seu procés de fabricació i emmagatzematge.

Les nanopartícules es caracteritzen per patir certs canvis en elles mateixes degut a factors externs [3] [7]:

- Un d'aquests canvis és la dissolució, aquesta consisteix en que quan tenim nanopartícules en condicions aeròbiques (en presència d'oxigen) poden reaccionar amb l'oxigen i oxidar-se. També es possible que pateixin reduccions i fins i tot complexacions en funció dels anions i cations que hi ha al voltant.
- Un segon canvi serien les agregacions, aquestes consisteixen en interaccionar entre elles degut a atraccions de van der Waals o per repulsions electrostàtiques, la qual cosa podria genera una disminució de la seva toxicitat en els casos d'algunes nanopartícules.
- Un últim exemple de possible transformació serien les deposicions. Aquestes consisteixen en la interacció de les nanopartícules amb una superfície sòlida quan aquestes es troben en suspensió i s'hi queden retingudes.

1.3 TOXICITAT DE LES NANOPARTÍCULES

Tal com s'ha esmentat fins ara les nanopartícules tenen la peculiaritat de ser utilitzades en molts productes de consum diaris i de ser de mida molt petita, del rang de nanòmetres. Aquets fets són dels principals factors de la seva toxicitat, ja que són fàcils d'incorporar en el cos humà i d'altres espècies.

Una de les formes en les que s'incorporen aquestes nanopartícules a l'organisme és a través de la dieta. Un exemple per veure com aquestes nanopartícules acaben en contacte amb diferents organismes seria observant el cicle de les nanopartícules en el medi aquós(Figura1) [1].

En primer lloc hi ha una deposició degut a factors naturals com els ja esmentats desastres naturals o degut a que productes que contenen nanopartícules acaben en aigües residuals.

Un cop en les aigües, aquestes nanopartícules poden ser absorbides per organismes com peixos o poden sedimentar i ser biodegradades. També hi ha la possibilitat de que s'acabin alliberant nanopartícules al aire. En el cas de ser absorbides per organismes com peixos pot provocar que acabin introduïdes en organismes superiors com els humans a través de la dieta.

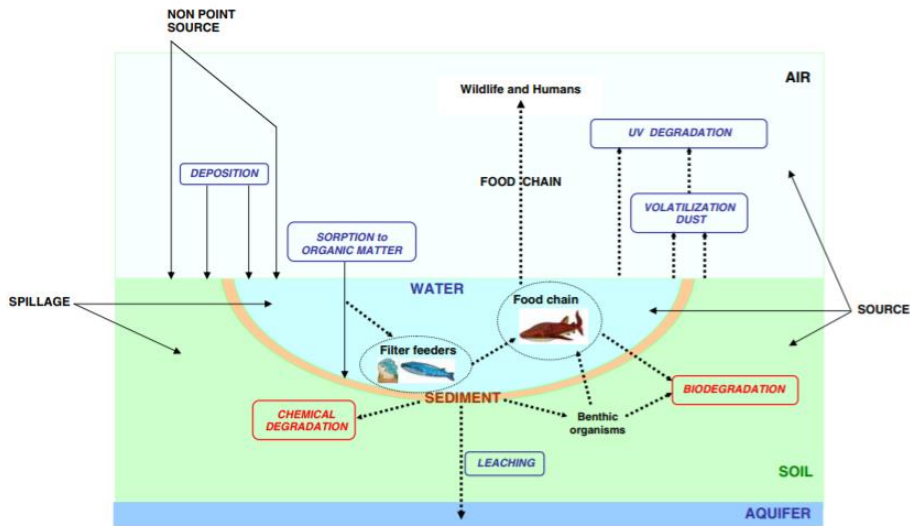


Figura 1. Representació del cicle de les nanopartícules en el medi aquós .

Tot i que no es coneix amb exactitud com aquestes nanopartícules entren a les cèl·lules, es creu que pot ser degut a alguns mecanismes com són la endocitosis, adhesió o difusió a través de les membranes cel·lulars.

Un cop a dins les cèl·lules, poden interaccionar amb proteïnes i per tant inhabilitar alguns enzims degut a l'alliberació de ions com podrien ser la Ag, el Si o Ti. També poden alterar els àcids nucleics i per tant això provocaria que no hi hagués una correcta reproducció del DNA [4] [2]. I en cas de que entrin a les cèl·lules poden alterar la membrana.

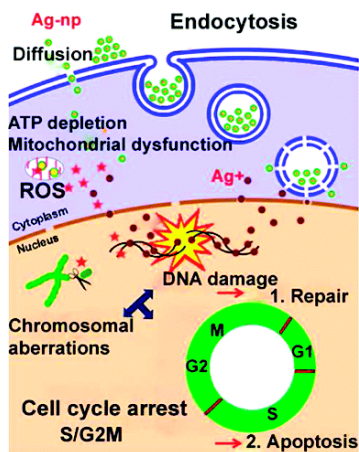


Figura 2. Representació d'introducció de AgNP en la cèl·lula.

1.4 DETERMINACIÓ DE NANOPARTÍCULES [5 i 6]

La determinació de nanopartícules sempre representa un repte difícil degut a que normalment es solen trobar a concentracions relativament baixes, del ordre de ppm-ppb, i pel fet de que poden patir forts efectes matrius en funció de la mostra a analitzar.

Avui en dia hi ha moltes tècniques d'anàlisi de nanopartícules:

Per una banda hi han les tècniques de preparació o tractament de la mostra com vindrien a ser la digestió, la separació, la centrifugació, les filtracions i ultrafiltracions, la diàlisi i les extraccions en fase líquida o sòlida.

Hi ha tècniques de microscòpia electrònica que ens serveix per visualitzar les nanopartícules; aquestes serien el TEM (transmission electron microscopy) i el SEM (scanning electron microscopy).

Les tècniques de dispersió de llum com la NTA (nanoparticle tracking analysis) permeten determinar la mida de la nanopartícula en suspensions a partir de fenòmens relacionats amb la dispersió de la llum.

Les tècniques d'espectroscòpia atòmica com són el ICP-MS (inductively coupled plasma – mass spectrometry), el ICP-OES (inductively coupled plasma – Optical emission spectrometry) i el XAS (X-ray absorption spectroscopy) ens permeten quantificar les nanopartícules.

Finalment trobem tècniques de separació continua que estan acoblades a un instrument que ens permet quantificar les nanopartícules. En aquest cas les tècniques més conegudes són la electroforesi capilar, la HDC (cromatografia hidrodinàmica) i la FFF (field-flow fractionation).

En aquest treball es va treballar tant amb un ICP-OES com amb un ICP-MS. En aquest últim vam treballar amb un mètode anomenat *single-particle (sp)ICP-MS*. El qual permet diferenciar l'element dissolt de l'element en forma de nanopartícula (per exemple, distingir Ag^+ de AgNP) a més aquesta metodologia permet determinar la mida i la concentració en nombre de nanopartícules, a partir d'una sèrie de càlculs.

Per entendre aquest mètode, cal parlar una mica del funcionament de l'aparell. Primer de tot el nebulitzador fa entrar al plasma aproximadament un 4% de les nanopartícules. Un cop al plasma la mostra s'atomitza i ionitza i es generen ions monoatòmics, aquests passen a través dels cons, la cambra de col·lisió, les lents iòniques i el quadrupol, el qual permet als ions arribar al detector, si tenen la relació massa/càrrega adequada ja que cal treballar a temps

d'integració curts (màxim 10 ms) i a concentracions baixes per tal de que les nanopartícules entrin d'una en una a ser possible i així sigui possible la seva detecció.

Per diferenciar una solució amb nanopartícules d'una que no en conté, es pot fer observant gràfiques d'intensitat en funció del temps. Per exemple, en la següent imatge es pot diferenciar una suspensió que conté nanopartícules d'una que no en conté.

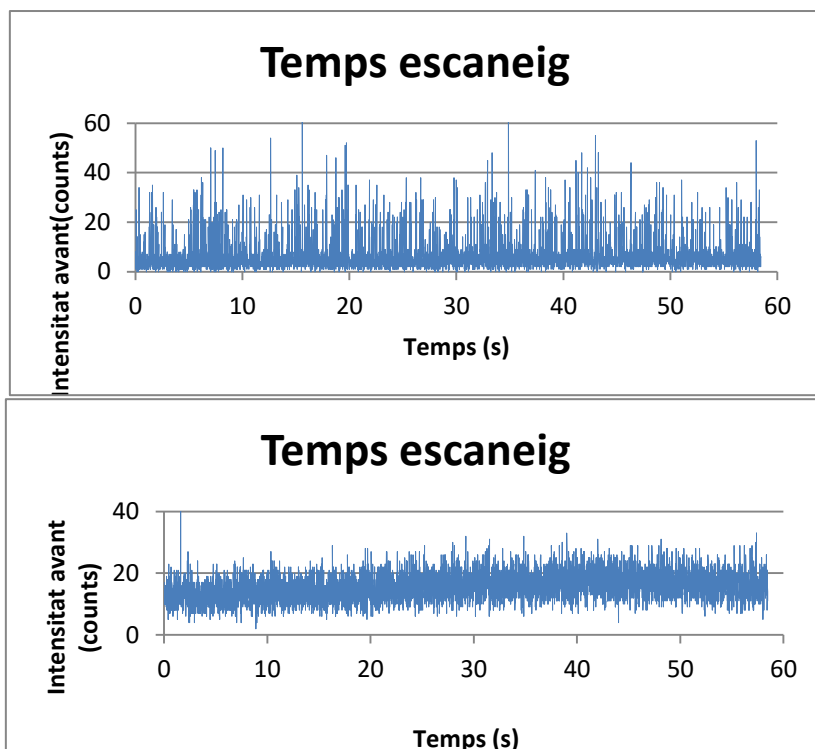


Figura 3. Representació gràfica d'intensitat

En la imatge superior es pot observar com la solució conté nanopartícules, ja que els pics indiquen que en aquell temps d'integració ha entrat una nanopartícula, en canvia en la imatge inferior no hi ha pics. A més quan no hi ha nanopartícules el soroll de base es més elevat al voltant de 10 en aquest cas.

En aquest cas, el nombre de pics està relacionat amb el nombre de nanopartícules que entren i l'alçada dels pics, és a dir, la intensitat està relacionada amb la seva mida.

Quan major és el pic vol dir que major és la nanopartícula i, per tant, conté major metall ja que com que les nanopartícules estan formades per metalls, quan entren al plasma s'atomitzen i generen molts ions del element en qüestió i en teoria tots aquests elements arriben al detector al mateix temps.

2. Objectives

The main objective of this work was to study the interaction of silver nanoparticles with agricultural soils from different parts of Catalonia that have different physical and chemical characteristics between them. In this sense, the capacity of soil to hold back nanoparticles and the capacity of recover these same nanoparticles after certain time was studied. When we were studying these interactions, new goals emerged. One of these objectives was to observe the interactions of nanoparticles with soils in different conditions. We thought that interactions between nanoparticles and soil could be altered by different work conditions. These mean that in function of the conditions of drying (in wet or drying on the stove), the temperature of drying (58°C or 100°C), and the method of lixiviation... these interactions between nanoparticles and soil would be different.

Another objective that arose was to try to know the state of the nanoparticles that were recovered from the soils. We focused on trying to determine the size of detected particles and know if they maintain the form as nanoparticles or they dissolve to ionic silver.

In order to achieve this aim, a new objective arose, to develop a spreadsheet to be able to determine all these parameters and evaluate its performance.

Finally, one of the objectives of this work is to learn to work alone in a laboratory and learn to use some instruments, in this case the ICP-MS and the ICP-OES.

3. Procediment experimental

3.1 REACTIUS I MATERIAL

- HNO₃ Hiperpur 69%, Panreac (Canadà)
- Silver Standard Solution (AgNO₃ en HNO₃), Merck (Alemanya), 1000 mg/L
- H₂O MilliQ Plus column (Millipore)
- Flascó Polietilè, Deltalab (Barcelona), 200 ml
- Flascó Polietilè, Deltalab (Barcelona), 20 ml
- Flascó Polietilè, Deltalab (Barcelona), 10 ml
- Filtre d'acetat de cel·lulosa, Filterlab (Barcelona), 0'45 µm

- Xeringa ús únic Polietilè, BD Discardit, 10 mL
- Pipeta Pasteur Polietilè, Rubilabor (Mèxic), 3 ml
- Micropipeta Transferpette, 100-1000 µL
- Micropipeta Transferpette, 20-200 µL
- Micropipeta Transferpette, 0.5-5 ml

3.2 APARELLS I INSTRUMENTS

- ICP-OES 5100, Agilent technologies (USA)
- ICP-MS7500c, Agilent technologies (USA)
- Balança analítica, Mettler Toledo AX205 (Barcelona)
- Balança analítica, Cobos Precision ATX224
- Ultrasons, P Selecta (Barcelona)
- Centrífuga, Hettich Rotofix 32A (Alemanya)
- Agitador rotatori, Labinco
- Estufa, P Selecta (Barcelona)

Taula 1. Característiques de l'anàlisi mitjançant ICP-MS.

ICP-MS Agilent 7500 c	
Potència (V)	1550
Massa mesurada	107
Temps d'adquisició mesura (ms)	10
Temps de lectura (s)	60
Temps estabilització (s)	25-30
Velocitat bomba (rpm)	12
Flux del plasma (l/min)	15

Taula 2. Característiques de l'anàlisi mitjançant ICP-OES.

ICP-OES Agilent 5100	
Potència (V)	1200
Longitud d'ona de treball	328,068 i 338,289
Temps de lectura (s)	1
Velocitat bomba (rpm)	12
Flux del plasma (l/min)	12
Temps estabilització (s)	20
Visió	Axial (doble visió)
Replicats per mesura	3
Nebulitzador	Concèntric

3.3 SÒLS I NANOPARTÍCULES ESTUDIADAES

Durant aquest treball s'han utilitzat diferents sòls agrícoles: Vall Cebre 1 (VC1), i Vall Cebre 2 (VC2); els quals provenen d'un turó situat a Vall Cebre pròxim a Guardiola de Berguedà, Castell Bisbal (CB), que prové del municipi de Castell Bisbal, a prop de Martorell), Gavà (G) municipi pròxim a Viladecans i finalment un sòl de l'estació experimental de Mas Badia (MB), situat a la Tallada d'Empordà.



Color taronja: Vall Cebre

Color blau: Mas Badia

Color verd: Castell Bisbal

Color vermell: Gavà

Figura 4. Representació de la localització dels sòls

Les característiques fisicoquímiques d'aquest sòls són les següents:

Taula 3. Característiques fisicoquímiques de cada sòl.

Sòl	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Humitat (%)	MO (%)	CEC (meq/100g)
VC1	8	105,01	13,35	6,52	20,14
VC2	7,4	2460	13,05	4,95	18,91
CB	7,6	276,5	9029	5,66	6,5
G	7,4	427,33	3,71	6,08	7
MB	7.1	87.3	0.5	1.8	5.3

Taula.4. Percentatge de la porció de cada sòl en funció de la mida del granulat.

Sòl	>2 mm	1 mm	0,5 mm	0,5-0,25 mm	0,25-0,125 mm	<0,125 mm
VC1	5,7	11,2	29,3	21,7	10,3	21,2
VC2	14,6	8,1	11,6	19,4	18,2	28,2
CB	4,7	2,5	3	39,6	46,4	3,8
G	3,1	1,6	4,6	10,2	28,4	52,2
MB	-	7,4	19,2	23,6	17,4	31,8

En la taula 3 es representa el valor de la conductivitat del sòl (EC), la humitat, la quantitat de matèria orgànica que conté (MO) la qual representa la quantitat de matèria que prové d'organismes i la capacitat de bescanvi catiònic (CEC) la qual és la capacitat dels sòls de alliberar o retenir ions carregats positivament.

Pel que respecta a les nanopartícules estudiades, hem treballat amb AgNP de diferents mides i recobriments, el qual els hi dona diferents característiques, ja que en funció del recobriment els hi permet travessar certes membranes.

Taula 5. Característiques de les nanopartícules utilitzades

Tipus AgNP	Superfície/Solvent	Diàmetre (nm)	Potencial z (mV)	pH	Diàmetre hydrodynamics (nm)
PVP 75	Polivinilpirrolidona(PVP)/ 2nM Citrat	77,5 ± 7	-35,7	4,8	110,2
PVP 100	Polivinilpirrolidona(PVP)/ 2nM Citrat	102 ± 11	-39	7	126
PVP 60	Citrat/ 2nM Citrat	59 ± 5	-54	7,6	60

3.4 METODOLOGIA

3.4.1 PREPARACIÓ DE SUSPENSÍO DE NANOPARTÍCULA I SOLUCIONS PATRÓ

Les suspensions de nanopartícules de plata, s'han de preparar de forma acurada ja que és necessari que siguin homogènies. Les suspensions de nanopartícules tendeixen aglomerar-se entre elles i per tant no sempre es troben de forma homogènia.

Es decideix preparar solucions de 1 ppm per afegir a cada sòl. Es preparen a partir d'un estoc de nanopartícules de plata de 5000 ppm i per fer-ho cal preparar una solució intermèdia. Primer de tot cal fer una sonicació de 5 minuts del estoc i tot seguit agitar durant 1 minut. Aquesta sonicació és molt important ja que ens hem d'assegurar que les nanopartícules no s'aglomerin ja que sinó no es podran detectar de forma tant acurada . Tot aquest procediment esmentat es duu a terme d'aquesta manera ja que anteriors companys del laboratori havien treballat en aquestes condicions [12].

A continuació es pren el volum necessari per preparar l'intermedi i s'enrasa amb aigua MilliQ. Abans de preparar la solució final cal repetir el procés de sonicació i agitació amb l'intermedi.

Cal anotar el pes del volum agafat de cada solució i el pes final ja que les concentracions de nanopartícules es preparen per pesada.

També cal preparar solucions patró de plata per tal de poder quantificar el contingut total de plata en el ICP-OES. Per això a partir d'una solució patró de plata preparem patrons en un interval d'entre 5 i 100 ppb, ja que en altres experiments s'ha observat que és en aquest interval en el qual s'obté la recuperació esperada. Aquests patrons cal preparar-los amb un 2% d'àcid nítric per tal d'estabilitzar la solució preparada que s'utilitzarà durant dues setmanes.

3.4.2 ADSORCIÓ DE NANOPARTÍCULES EN EL SÒL

El primer pas que es duu a terme és el d'addicionar la suspensió de nanopartícules en el sòl. Primer cal pesar 0.5 grams de sòl en una balança analítica, tot seguit utilitzant una pipeta de 20 ml addicionem la suspensió d'1 ppm de les nanopartícules de PVP de 75 nm.

Un cop tenim el sòl en contacte amb la suspensió es deixa agitant durant 2 hores (aquest temps es va determinar en un treball previ realitzat per un company del laboratori) a 35 rpm en un agitador rotatori. Un cop passat aquest temps cal separar la fase sòlida de l'aquosa. Per això els tubs amb la mostra es centrifuguen durant 8 minuts a 3500 rpm.

Tot seguit cal separar la fase aquosa, la qual col·loquem en un tub de 20 ml. Un cop en el tub cal fer el mateix que en les solucions de nanopartícules, una sonicació durant 5 minuts i agitar 1 minut. Un cop realitzat aquest pas, filtrem aquesta fase aquosa. Per fer-ho utilitzem xeringues de 10 ml i filtres de 0,45 µm d'acetat de cel·lulosa.

La fase sòlida que ha quedat després de la separació, s'ha d'assecar i guardar al laboratori per tal de realitzar les recuperacions al cap d'un cert temps. Per aquesta raó es posa a l'estufa durant un dia a uns 58±5°C. Com ja s'explicarà, en alguns casos s'han fet proves deixant els sòls humits i secant les mostres a 100±5°C. En el cas dels humits es deixava els sòls tapats a temperatura ambient amb la poca fase aquosa que quedés en el tub després de la decantació.

Al dia següent de l'adsorció es determina mitjançant l'ICP-OES la quantitat de plata que hi ha en la fase aquosa sobrenedant. Per tal de determinar la quantitat de nanopartícules que han sigut adsorbides pel sòl.

3.4.3 LIXIVIACIÓ DE NANOPARTÍCULES DEL SÒL

Per tal d'observar la quantitat de nanopartícules que es poden recuperar del sòl, es duu a terme una variació del mètode de DIN 38414-S4 [8] (el qual és un mètode estàndard alemany).

Per dur a terme aquest mètode, afegim 5 ml d'aigua MilliQ, que actua d'extractant, als 0,5 grams de sòl sec (o humit) i el deixem en contacte durant les següents 24 hores amb agitació rotatòria a 35 rpm.

Passades aquestes 24 hores separem el sòl del sobrenedant de la mateixa forma que en el procés de l'adsorció. Cal comentar que en algunes determinacions es va fer una petita modificació d'aquest pas per tal d'estudiar el seu efecte en el procés de lixiviació. Aquesta modificació consisteix en sonificar abans de la centrifugació i de la separació de la fase aquosa de la sòlida.

La lixiviació es va realitzar a 1, 2 i/o 3 setmanes després del procés d'adsorció, per tal d'observar com varia l'extracció de nanopartícules en funció del temps. El mateix dia de la lixiviació es mesuren les mostres mitjançant el ICP-OES per determinar la quantitat total de plata recuperada.

A més, per tal de poder determinar si la plata manté la seva nanoforma, així com la mida de les nanopartícules lixiviables es duu a terme un anàlisi mitjançant el SP-ICP-MS. Per fer-ho primer de tot cal fer una dilució de les mostres dels sòls analitzades prèviament en l'ICP-OES per obtenir concentracions al voltant de 0,2 ppb [11] (ja que en alguns treballs s'ha establert que en aquesta concentració s'obtenen bons resultats amb els nanopartícules de 77.5 nm). A part cal preparar unes suspensions patró de nanopartícules per poder determinar la concentració en nombre de nanopartícules i la seva mida com s'explicarà més endavant.

3.4.4 DETERMINACIÓ DE LA MIDA DE PARTÍCULA I DE LA CONCENTRACIÓ EN NOMBRE DE NANOPARTÍCULES

Per tal de determinar la mida de les nanopartícules, es treballa amb una fulla d'Excel, la qual s'ha fet a partir d'una fulla d'Excel d'un treball previ coneguda com a fulla de Rikilt [11] (veure Figura 5). Tenim dos tipus de fulles Excel, una per patrons i una altra per mostres.

Primer de tot en aquesta fulla es necessari recollir els valors dels comptes en funció del temps provinents del ICP-MS, que són el nombre d'àtoms de plata que impacten en el detector. És a dir, es recull el número de comptes que arriben al detector en cada temps de integració. En la figura 5 correspondria als valors de A8 i B8 cap avall. (A partir d'aquí qualsevol coordenada del full d'Excel es representa en color vermell i en cursiva)

Alguns d'aquests senyals poden ser deguts al soroll de fons, per tant, utilitzant la mediana calculem a partir de quin valor de comptes considerarem nanopartícules i quins valors seran considerats soroll de fons (aquest valor que determina a partir de quin valor considerem nanopartícules és el valor **(S7)**). Per determinar aquest valor utilitzem l'equació següent: $\mu_B + (z_{1-\alpha} \sqrt{\mu_B + 1})$ on el valor de μ_B és el valor de la mediana de comptes (**C3** o **R7**) i $z_{1-\alpha}$ és un valor que minimitza els falsos positius i que s'agafa igual a 5.

Amb aquest valor podem diferenciar quins comptes que es detecten es consideren nanopartícules i quins no. Aquells que es consideren nanopartícules es troben en la columna E, en aquest valor s'ha restat el senyal produït pel background, el qual el seu valor és el **D1**. En canvi a la columna **D** trobem el que es senyal de fons.

Un cop tenim aquest valor determinem la massa i el volum (**columnes F i G** respectivament). Per calcular la massa també cal conèixer el valor de la sensibilitat total en massa (**R36**) i per determinar el volum cal el valor de la massa i de la densitat (**R13**). I finalment amb la massa i volum determinem la mida de la partícula en aquell temps d'integració. Al final només farà falta fer la mitjana de les mides de totes les partícules detectades.

Per determinar la mida de nanopartícula, cal prèviament calcular una sèrie de paràmetres mitjançant un patró. Un d'aquests valors és l'eficàcia de nebulització (**R27**). Per calcular aquest valor fem servir la següent fórmula

$$\eta_{neb} = \frac{f(I_p)}{q_{liq} N_p}$$

Equació 1. Equació per calcular eficàcia de nebulització

on $f(I_p)$ són els polsos per minut (**R10**), q_{liq} és el cabal de treball del ICP (**R16**) i N_p són el número de nanopartícules detectades (**R26**).

Per això es necessari prèviament calcular N_p , el qual és la concentració en nombre de nanopartícules presents en la suspensió; que és conegut per un patró de concentració i mida de partícula coneguda. Aquest valor es calcula a partir de la fórmula següent on C_{NP} és el valor de la concentració de la suspensió de nanopartícules que hauria de ser de 200 ppt (**R18**), d és el valor del diàmetre de les nanopartícules amb les que treballem (77,5) (**R17**) i la densitat de la plata (10,49 g/ml) (**R13**).

$$N_{NP} = \frac{C_{NP}}{\frac{4}{3}\pi\rho\left(\frac{d}{2}\right)^3}$$

Equació 2. Equació per calcular número de nanopartícules

Per tant, un cop coneixem el valor de N_{NP} ja podem calcular el valor de l'eficàcia de nebulització, dividint el valor dels polsos per minut entre el valor del cabal i la concentració en nombre de partícules.

Un altre del paràmetre que cal calcular per determinar la mida de partícula és la sensibilitat de l'equip respecte la massa (R36). Per fer-ho cal conèixer el volum de mostra que s'analitza (R34), el qual es calcula a partir del cabal (R16) i del temps total d'anàlisi (R15). Un cop tenim aquest valor calculem el volum eficient que analitzem (R35), el qual correspon al volum total (R34) multiplicat per l'eficàcia de nebulització (R27). Finalment per determinar la sensibilitat total en massa dividim la sensibilitat de concentració (R32) entre el volum total eficient (R35).

Prèviament per calcular la sensibilitat en concentració cal dividir el total de comptes enregistrats (R29) entre la concentració en massa de la suspensió de nanopartícules (R18).

Un cop s'han determinat tots aquests paràmetres amb el patró de concentració i mida de partícula coneguda es calcula el volum de les partícules tal i com s'ha explicat (columna G) i el seu diàmetre (columna H) Un dels altres valors a estudiar és el nombre en concentració de nanopartícules que tenim en la mostra. Per fer-ho cal dividir el número de polsos per minut entre els valors de cabal i de l'eficàcia de nebulització.

En la figura 5 podem veure un exemple del full de càlcul per un patró en el qual observem alguns dels valors esmentats fins el moment, com són per exemple, els polsos per minut, el cabal (sample flow rate), eficàcia de transport, sensibilitat de la massa...

Les dades que estan de color taronja indica que són constants que venen donades per les característiques del material (Ag). Les dades de color groc són aquelles que introduïm nosaltres per tal de poder fer els càlculs pertinents i en general depenen de l'equip i del patró preparat. Les dades de color verd són els valors que calcula la fulla Excel a partir de les dades introduïdes.

4. Resultats i discussió

En aquest apartat d'urem a terme l'estudi dels processos de lixiviació, adsorció estudi de mida de partícula, concentració en nombre de partícula i la porció en % del contingut de nanopartícula en la suspensió de nanopartícules de plata en diferents sòls i l'efecte de les condicions de treball sobre la lixiviació.

A més, també es determinarà el valor de la mida de nanopartícules en funció d'aquestes mateixes condicions de treball, per veure si es produeixen variacions i per tant transformacions.

4.1 ADSORCIÓ I LIXIVIACIÓ DE AgNPs EN DIFERENTS SÒLS AGRICOLES

El primer estudi que es va dur a terme va ser comparar les adsorcions i lixiviacions de les nanopartícules de plata en els diferents sòls. Els processos d'adsorció es duen a terme el mateix dia que es preparava la suspensió de nanopartícules. Les lixiviacions es duen a terme al cap d'una setmana, dos setmanes i en alguns casos tres setmanes; i havent assecat els sòls a l'estufa a $58 \pm 5^\circ\text{C}$, durant 24 hores.

A continuació es mostren els resultats obtinguts per les adsorcions dels diferents sòls.

Taula 6. Valors dels percentatges d'adsorció als diferents sòls estudiats.

Sòl	[Ag] _{inicial} (ppb)	[Ag] _{final} (ppb)	% adsorció	replicats
CB	999,45	$1,5 \pm 0,5$	$99,85 \pm 0,05$	6
G	1048,43	$7,5 \pm 0,7$	$99,3 \pm 0,07$	6
VC1	997,79	$1,17 \pm 0,6$	$99,88 \pm 0,06$	4
VC2	981,16	$3 \pm 1,5$	$99,7 \pm 0,1$	4
MB	981,16	2 ± 1	$99,7 \pm 0,1$	3

Tal com es pot observar en aquesta taula la concentració inicial és el valor recalculat de la suspensió de 1 ppm que s'havia afegit als sòls. La concentració final fa referència a la concentració mesurada en el ICP-OES el mateix dia de l'adsorció. I el % d'adsorció és la part de nanopartícules que s'han quedat retingudes en el sòl.

La primera cosa que salta a la vista és el fet de que obtenim valors molt elevats d'absorcions, ja que les nanopartícules tendeixen a quedar-se retingudes en els sòls.

El sòl que adsorbeix més nanopartícules és el sòl de VC1, i el que menys és el de G, tot i que com es pot observar les diferències són molt petites. Algunes de les característiques que

podrien afectar a la retenció de les nanopartícules en el sòl són el pH dels sòls, la seva conductivitat i la mida de les partícules que el formen. Però caldria fer més estudis per veure quines són les més importants.

A continuació s'observa una taula amb els valors de les lixiviacions obtingudes, els quals es van dur a terme al cap d'un temps després d'haver fet l'adsorció. S'aplica un test de DIN, ja que és un mètode estàndard per duu a terme extraccions en aigua i perquè és amb el que han treballat anteriorment altres companys del laboratori, tot i que es podrien dur a terme altres tests de recuperació. A la taula següent es mostren els resultats a una setmana i a dues per alguns sòls. En alguns sòls també es va fer a tres setmanes però els valors obtinguts eren iguals als de dues setmanes. De cada sòl es van realitzar dos replicats.

Taula 7. Valors dels percentatges de lixiviacions i de les concentracions de lixiviat després de 1 i 2 setmanes.

Sol	1 setmana		2 setmanes	
	[Ag] _{lixiviat} (ppb)	% lixiviat	[Ag] _{lixiviat} (ppb)	% lixiviat
CB	5 ± 3	0,12 ± 0,06	3,4 ± 0,6	0,08 ± 0,01
G	10 ± 2	0,23 ± 0,05	10 ± 1	0,25 ± 0,03
VC1	10,1 ± 0,4	0,25 ± 0,01	10 ± 3	0,25 ± 0,08
VC2	40 ± 14	1,1 ± 0,4		
MB	10 ± 1	0,27 ± 0,03		

En la taula 7 podem observar els valors de les lixiviacions a 1 setmana, els qual indica que el sòl de VC2, dona lloc a recuperacions més grans que no pas la resta de sòls. Comparant les característiques dels sòls podem veure que el sol VC2 és el que té una CEC més gran, per tant podem pensar que aquest paràmetre té un efecte important en la lixiviació de les nanopartícules de plata.

En canvi en les lixiviacions a dos setmanes i tres setmanes no es produeixen canvis gaire significatius en els resultats obtinguts a la primera setmana.

Per altre banda en un altres estudi [7] s'havien fet les mateixes proves que en el nostre cas, però duent a terme la lixiviació al cap de 24 hores i utilitzant 10 ml d'aigua MilliQ en comptes de 5. La qual cosa els hi permetia obtenir recuperacions d'entre el 5-10%. Per tant, això pot indicar que el fet d'esperar fins a una setmana impedeix recuperar una part de les nanopartícules. La qual cosa pot ser deguda a que les nanopartícules s'han adherit amb més força al sòl. Cal tenir en consideració que tant els sòls com les nanopartícules que s'han utilitzat en aquest altre estudi no són les mateixes que em utilitzat pel nostre i com a conseqüència aquests resultats no es poden comparar.

4.1.1 LIXIVIACIONS EN SÒLS SECS I HUMITS

A continuació observarem la diferència entre les lixiviacions segons si després de l'adsorció els sòls havien sigut assecats a l'estufa o si es van deixar a temperatura ambient i humits. Aquesta prova es va fer amb tres sòls diferents, els sòls de CB, MB i VC2; i es va fer una setmana després de l'adsorció.

Taula 8. Valors dels percentatges de lixiviació.

Sol	Sòl sec		Sòl humit	
	[Ag] _{lixiviat} (ppb)	% lixiviat	[Ag] _{lixiviat} (ppb)	% lixiviat
CB	10 ± 1	0,26 ± 0,04	4 ± 1	0,11 ± 0,04
MB	10 ± 1	0,27 ± 0,03	10 ± 2	0,27 ± 0,05
VC2	40 ± 14	1,1 ± 0,4	35 ± 8	0,9 ± 0,2

Al observar aquesta taula podem observar com en els dos casos el sòl de VC2 és el que permet recuperar més quantitat de plata. Per tant, coincideix amb el que s'ha explicat en l'apartat anterior.

Per altre banda, s'observa com pràcticament no hi ha diferència entre un i un altre en els sòls de MB i de VC2, és a dir, que si el sòl és assecat a l'estufa o es deixa en medi humit no afecta a la lixiviació.

En canvi en el sòl de CB en el procés de lixiviació els valors de lixiviat són una mica diferents. Això podria estar relacionat amb el fet de que alguns sòls contenen més matèria orgànica (d'aquests tres sòls el de CB és el que conté major MO), tot i així caldria fer més estudis per confirmar això.

4.1.2 LIXIVIACIONS EN SÒLS ASSECATS A DIFERENT TEMPERATURA

Tot seguit observem la diferència entre els valors de les lixiviacions segons si després de l'adsorció els sòls havien sigut assecats a l'estufa a 58±5°C o a 100±5°C. Aquest estudi es va fer amb els sòls de CB, MB i VC2. Pel cas del assecat a 100°C es van fer lixiviacions a una i dues setmanes. En canvi pel assecat a 58°C es va fer només a una setmana.

Taula 9. Valors dels percentatges de lixiviació.

Sol	Setmana	Sòl assecat a 100°C		Sòl assecat a 58°C	
		[Ag] _{lixiviat} (ppb)	% lixiviat	[Ag] _{lixiviat} (ppb)	% lixiviat
CB	1	2.6 ± 0.5	0.07 ± 0,01	10 ± 1	0,26 ± 0,04
	2	5 ± 1	0.12 ± 0.04		
MB	1	2.4 ± 0.5	0,06 ± 0,01	10 ± 1	0,27 ± 0,03
	2	9.78	0.25		
VC2	1	38 ± 5	1.0 ± 0,1	40 ± 14	1.1 ± 0,4
	2	45.6 ± 0.1	1.163 ± 0.002		

En la taula 9, els valors que estan en vermell és degut a que només es va duu a terme un replicat, ja que el segon és va trencar mentre estava a la centrifuga.

Observant aquesta taula, es veu com en el cas dels sòls de CB i de MB els percentatges de lixiviat a 1 setmana són una mica diferents entre ells en funció de si l'assecat s'ha dut a terme a 58°C o a 100°C.

Pel que respecta al sòl de VC2 té un comportament semblant tant si treballa a 100°C com 58°C. Serà necessari veure si aquestes temperatures de treball podrien afectar a l'estabilitat de les nanopartícules. Això es pot consultar a l'apartat 4.2.2.

A diferència del que passava treballant a 58°C (taula 7), en aquest cas per la nostre sorpresa les lixiviacions són superiors a dues setmanes i no pas a una.

4.1.3 LIXIVIACIONS MODIFICANT EL PROCÉS DE DIN

Aquí observarem com afecta el fet de modificar el procés de lixiviació que s'havia fet fins aquest moment, en el qual després d'afegir l'aigua al sòl, centrifugàvem la mostra, separàvem la fase sòlida i la fase aquosa i finalment es sonicava la fase aquosa abans de filtrat, però un cop separat del sòl. En aquest cas abans de centrifugar es fa una sonicació de la barreja, per veure si això ajuda a lixiviar les nanopartícules i facilita la seva separació del sòl.

A continuació es poden observar els valors d'adsorcions i lixiviacions de tots els sòls havent fet una lixiviació a una setmana.

Taula 10. Valors dels percentatges de lixiviació.

Sol	Sòl lixiviat amb mètode alternatiu		Sòl lixiviat amb mètode DIN	
	[Ag] _{lixiviat} (ppb)	% lixiviat	[Ag] _{lixiviat} (ppb)	% lixiviat
G	18 ± 13	0.4 ± 0,3	10 ± 2	0,23 ± 0,05
CB	13 ± 5	0.3 ± 0.1	10 ± 1	0.26 ± 0.04
MB	23 ± 6	0,6 ± 0,2	10 ± 1	0,27 ± 0,03
VC1	8 ± 2	0.20 ± 0.05	10.1 ± 0.4	0.25 ± 0.01
VC2	30 ± 9	0.7 ± 0,2	40 ± 14	1.1 ± 0,4

En un altre article [9] es deia que al fer aquesta modificació s'obtenien majors recuperacions en els lixiviats. En el nostre cas això es compleix pels sòls de G, CB i MB. Tot i que al aplicar aquest mètode les desviacions en les concentracions de lixiviat donen molt majors que en el mètode estàndard utilitzat fins el moment.

L'efecte que té dur aquesta variació del mètode no es tant important comparat amb el que s'havia llegit en el treball, en el qual els autors obtenien recuperacions més grans.

4.2 ESTUDI DE MIDA I CONCENTRACIÓ EN NÚMERO DE NANOPARTÍCULES

Abans d'exposar els resultats de les mides de partícules duts a terme, cal fer una comprovació per observar si el full de càlcul desenvolupat és adient i funciona correctament per determinar les mides de partícules de suspensions de nanopartícules de diferents mides.

Per això es duu a terme una prova en la qual es preparen suspensions patró de nanopartícules de plata amb nanopartícules de diferents mides. Primer de tot es preparen 2 replicats per cada suspensió (4 en el cas de les de 75 nm) a les concentracions indicades en la taula (concentració en massa). I a continuació s'analitzen mitjançant SP-ICP-MS. A continuació, amb el full de càlcul preparat (suport Excel), es procedeix a calcular el valor de les mides de nanopartícules utilitzant cada una de les suspensions com a patrons.

En el cas d'utilitzar les suspensions de 77.5 com a patró obtenim els següents resultats:

Taula 11. Valors obtinguts utilitzant les nanopartícules de 77.5 nm com a patró

Suspensió	mida de nanopartícula (nm)	
Patró	77,0	± 0,1
59	58,775	± 0,007
77,5	76,56	± 0,05
102	97,5	± 0,6

Amb aquesta taula s'observa com, tant els valors dels patrons com el de les suspensions mostra donen mides de nanopartícules dins de l'interval certificat pel fabricant (taula 5).

Per obtenir els valors de les mides de nanopartícula es recullen els senyals dels polsos (senyals de contes que arriben al detector) en funció del temps.

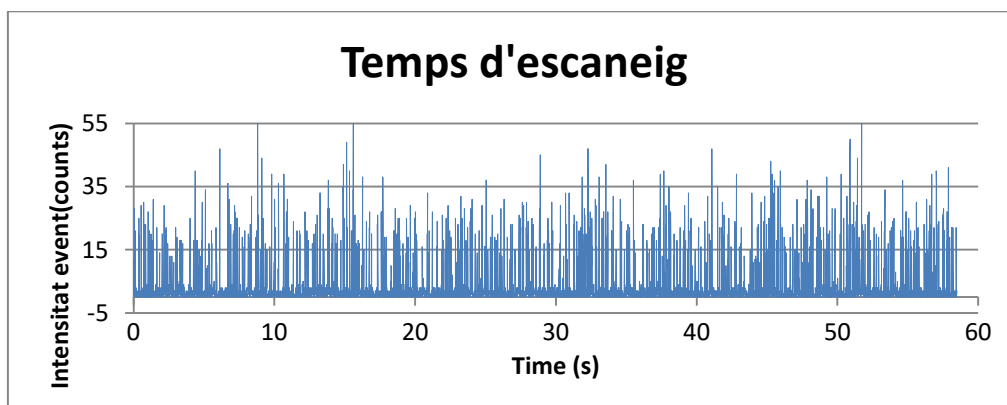


Figura 6. Representació del temps d'escaneig .

Després es construeix un histograma on s'agrupen aquestes dades en funció del número d'events (o pics) que tenen la mateixa intensitat. És a dir, s'observa quantes vegades s'ha repetit un senyal al llarg del temps d'anàlisi.

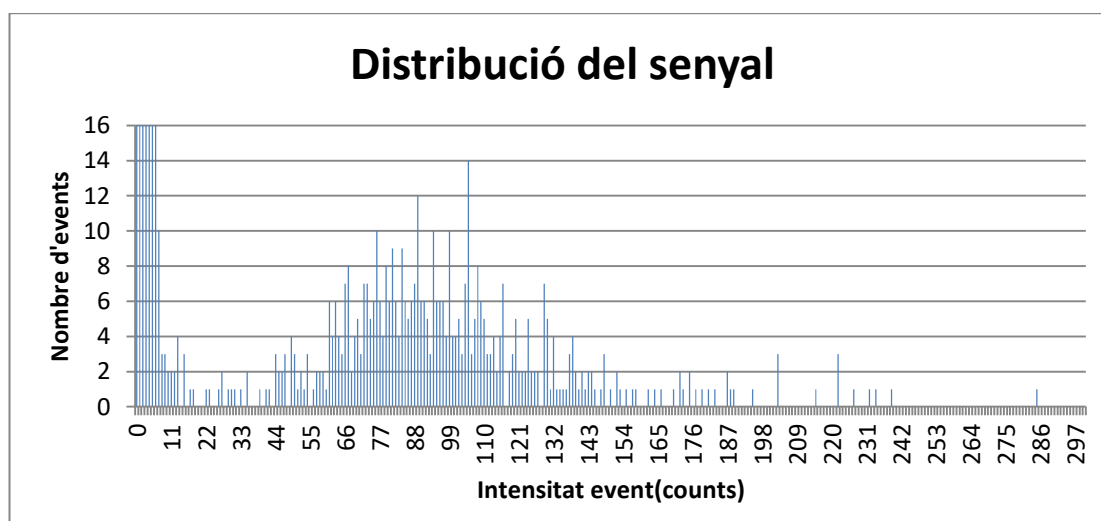


Figura 7. Representació de la distribució del senyal

Finalment, tal i com s'ha explicat a la part experimental, es discrimina el senyal corresponent al fons o a plata en solució i a partir de la sensibilitat es determina la mida de partícula de tots els senyals que superin el soroll de fons. I d'aquesta manera es determina la mida de cada nanopartícula que arriba al detector i es fa una mitjana.

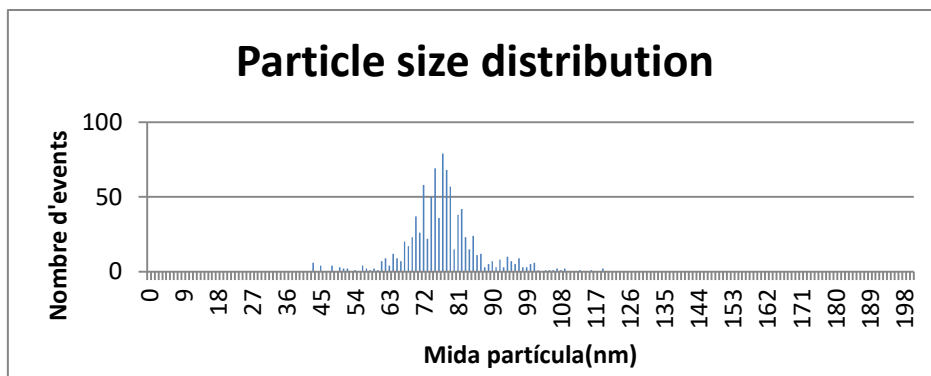


Figura 8. Representació de la distribució de la mida de partícula

Si es duu a terme el mateix procediment però utilitzant les nanopartícules de 102 nm com a patró s'obtenen els següents resultats:

Taula 12. Valors obtinguts amb el calibrat de 102 nm.

Suspensió	mida de nanopartícula (nm)	
Patró	103	± 0.05
77,5	81.4	$\pm 0,3$
59	57.695	$\pm 0,007$

Utilitzant les nanopartícules de 102 nm com a patró, tant els valors dels patrons com el de les suspensions de mostra, donen mides de nanopartícules dins del rang en les qual es troben les nanopartícules originals.

Finalment utilitzant les nanopartícules de 59 nm com a patrons, els resultats obtinguts són els següents:

Taula 13. Valors obtinguts amb el calibrat de 59 nm.

Suspensió	mida de nanopartícula (nm)	
Patró	58.3	$\pm 0,5$
77,5	76.3	$\pm 0,3$
102	96.9	$\pm 0,6$

Podem veure que de nou les mides calculades entren dins l'interval determinat pel fabricant. D'aquesta manera podem dir que en aquest interval de mides, qualsevol nanopartícula es pot utilitzar com a patró per a determinar la mida d'una altra nanopartícula. A partir dels valors obtinguts amb aquests patrons i els blancs que es varen anar intercalant entre els patrons, podem establir alguns paràmetres de qualitat d'aquest mètode:

Taula 14. Paràmetres característics del mètode *spICP-MS*

Interval de mida estudiat (nm)	60-100
LOD mida (nm)	43
LOD conc. (ng/l)	2,11
Precisó mida (n=4)	0,38% (77.5 nm NP)
Precisó conc. massa (n=4)	3,56% (77.5 nm NP)

La precisió de la mida és determina a partir de la desviació estàndard dels replicats de la partícula de 77.5 nm en el patró de 60 nm . Per fer la precisió en concentració en nombre de nanopartícules es fa igual però amb els valors de la concentració en nombre de partícula que també ens calcula el full de càlcul desenvolupat.

En quant al LOD de la concentració en massa és fa a partir del nombre de partícules detectades en els blancs, mesurats entre mostres, dels quals és calcula la seva mitjana multiplicada per 3 vegades la desviació estàndard. Aquest és el nombre mínim de partícules que cal detectar i mitjançant l'equació 1 es determina la concentració en nombre de nanopartícules N_p i a partir d'aquí es calcula la concentració en massa utilitzant l'equació 2. El LOD de la mida de partícula és fa a partir del valor del senyal que en un blanc ens permetria detectar una nanopartícula i hi fos i es determina la mida que tindria la partícula més petita que podríem detectar com a tal.

4.2.1 ESTUDI DE LA MIDA DE PARTÍCULA I CONCENTRACIÓ EN NOMBRE DE PARTÍCULA EN FUNCIÓ DE DEIXAR EL SÒL HUMIT O SEC DESPRÉS DE L'ADSORCIÓ

Una de les proves que es duen a terme es observar com aquestes condicions de treball que s'han fet fins el moment alteren les nanopartícules de plata. Per això, amb els sòls de MB, de CB i de VC2 es va observar alguns valors com la mida de partícula, la concentració en nombre de nanopartícula i el percentatge de AgNP en la suspensió d'aquests sòls. Les proves es van realitzar a una setmana després de l'adsorció.

A continuació es mostra la taula amb els resultats obtinguts. Pel que respecta a la concentració en nombre de NP, s'obté a partir del valor obtingut en el full de càlculs i desferent la seva corresponent dilució a partir dels volums agafats de la nostra per tals d'aconseguir la concentració de 200 ppt (concentració òptima per treballar).

Taula 15. Valors de diferents paràmetres en sòls secs i humits.

Sòl	En sòls secs			En sòls del mètode humit		
	Mida NP (nm)	Concentració en nombre de NP (partícula/l)	% AgNP	Mida NP (nm)	Concentració en nombre de NP (partícula/l)	% AgNP
MB	74,15 ± 0.03	4500000000 ± 600000000	93 ± 4	72,5 ± 0.4	4000000000 ± 600000000	91 ± 8
CB	74,917 ± 0.001	4000000000 ± 600000000	95 ± 3	72 ± 1	1000000000 ± 600000000	70 ± 14
VC2	-	-	-	-	-	-

A partir del valor de concentració en nombre de partícula de plata podem determinar quin percentatge de la solució de plata detectada correspon a nanopartícules i quina part a solució en plata. Ja que sempre es preparen suspensions d'aproximadament 200 ppt de plata total i en determinem la concentració exacte; amb l'equació 2 podem determinar el valor final de porció de nanopartícules. És a dir, multipliquem el valor obtingut de concentració en nombre de nanopartícula (NNP) per $\frac{4}{3}\pi\rho\left(\frac{d}{2}\right)^3$ on el valor de d correspon al diàmetre de partícula calculada. Aquest valor de CNP correspon a la concentració en massa de les nanopartícules de plata que hi havia a la suspensió. Per tant a partir d'aquest valor i el valor teòric que havíem calculat de CNP (proper a 200 ppt) podem saber la porció de nanopartícules que hi havia en la suspensió.

En aquesta taula s'observa com en el sòl de VC2 les nanopartícules es transformen o s'oxiden i no es possible detectar nanopartícules de plat, la plata que es determina és plata iònica en solució. Per tant, observant els percentatges de AgNP es poden explicar alguns dels comportaments d'aquests sòls amb les nanopartícules.

Per altre banda s'observa com en el cas dels sòls secs les mides de nanopartícules són lleugerament més grans que en els sòls humits. Tot i que en el sòl de CB aquesta diferència és més petita degut a la major desviació en els resultats.

Per tant, es podria deduir que el fet de que el sòl estigui humit provoca canvis a les nanopartícules ja que degut amb la presència d'aigua que queda en els sòls podria provocar que les nanopartícules s'oxidessin i per tant, una part d'elles es dissolgui i com a conseqüència les mides de nanopartícules disminueix més que en sòls secs. Caldria fer més estudis.

En quant al percentatge de nanopartícules, és lògic que al disminuir la seva mida de partícula, vingui acompanyat d'una disminució en la porció de nanopartícula, ja que una part de la plata s'ha dissolt.

4.2.2 ESTUDI DE LA MIDA DE PARTÍCULA I CONCENTRACIÓ EN NÚMERO DE NANOPARTÍCULES EN FUNCIÓ DE SÒLS ASSECATS A DIFERENT TEMPERATURA

En aquest apartat observarem com afecta el fet d'assecar un sòl a 58°C o a 100°C a la mida de partícula i la concentració en el número de partícula.

Taula 16. Valors de diferents paràmetres en sòls assecats a 100°C.

Sòl	Mida NP (nm)	Concentració en nombre de NP (partícula/l)	% AgNp
MB	71 ± 1	300000000 ± 20000000	24 ± 8
CB	71,7 ± 0.8	700000000 ± 200000000	55 ± 6
VC2	-	-	0

En aquesta taula s'observa com les mides de nanopartícules a 100°C disminueixen més el seu diàmetre que no pas a un assecat a 58°C tal com s'observa en la taula de l'apartat anterior (taula 15). Això fa indicar que a temperatures tant altes de treball fa que les nanopartícules pateixin canvis en la seva mida de partícula. I que part de la plata de la nanopartícula passi a plata iònica; la qual cosa explicaria els percentatges tant baixos de porció de nanopartícula en la suspensió.

En aquest cas es pot observar que a 100°C els dos sòls contenen menor quantitat de concentració en nombre de partícula, això es degut a que part de les nanopartícules han passat a plata iònica i per tant aquests valors són més baixos.

4.2.3 ESTUDI DE LA MIDA DE PARTÍCULA I CONCENTRACIÓ EN NÚMERO DE NANOPARTÍCULA EN FUNCIÓ DEL MOMENT DE SONICACIÓ.

En aquest apartat observarem com afecta el fet de modificar el procediment de lixiviació que s'havia fet fins aquest moment, en el qual després d'afegir l'aigua al sòl, centrifugàvem la mostra, separàvem la fase sòlida i la fase aquosa i es sonicava la fase aquosa abans de filtrat. En aquest cas abans de centrifugar es fa una sonicació de la barreja. Aquesta prova es fa amb els sòls de MB, CB, G, VC1 i VC2.

Taula 17. Valors de diferents paràmetres en sòls del mètode DIN i del mètode modificat.

Sòl	En sòls del mètode modificat			En sòls del mètode estàndar		
	Mida NP (nm)	Concentració en nombre de NP (partícula/l)	% AgNP	Mida NP (nm)	Concentració en nombre de NP(partícula/l)	% AgNP
MB	62.6 ± 0.3	2000000000 ± 1000000000	16 ± 11	74,15 ± 0.03	4500000000 ± 700000000	93 ± 4
CB	73,7 ± 0.8	4000000000 ± 3000000000	49 ± 20	74,917 ± 0.001	4000000000 ± 6000000000	95 ± 3
G	73 ± 3	6000000000 ± 4000000000	50 ± 4	72 ± 1	2000000000 ± 9000000000	54 ± 10
VC1	-	-	-	-	-	-
VC2	-	-	-	-	-	-

En aquestes dues taules es pot observar que en cap dels sòls de VC es detecten nanopartícules, com ja s'ha vist en les proves anteriors.

Per altre banda, es pot veure que el fet de sonicar les mostres juntament amb el sòl provoca que el sòl de MB alteri la mida de les partícules retingudes en el sòl. En canvi els sòls de G i CB sembla que el fet de sonicar no afecti a la mida de les partícules. Això ens indica que és difícil d'explicar i necessitaríem realitzar més proves per verificar aquest comportament.

En quan a la porció de AgNP s'observa que la sonicació durant el temps en que està en contacte el sòl i la suspensió de nanopartícules pot provocar que s'alliberi plata iònica. I com a conseqüència la concentració en nombre de partícula és inferior. Aquest fet s'observa en els lixiviats dels sòls MB i CB i en canvi no en el sòl G, que ja tenia una proporció de plata en solució força elevada.

5. Termes de sostenibilitat i ètica

Com ja sabem avui en dia la sostenibilitat dels mètodes de treball és molt important per tal d'evitar la contaminació i per poder treballar en ambients de treball nets.

Per tal de treballar en aquestes condicions és molt important seguir certs criteris de treball. Primer de tot cal conèixer el material necessari per treballar i les quantitats aproximades de reactius amb els que treballarem. Per tal d'aquesta manera evitar utilitzar reactius en excés i tenir pèrdues de reactius innecessàries.

Un dels altres objectius és intentar utilitzar en excés dissolvents orgànics (com per exemple els clorats), ja que sabem que són dels més perillosos a nivell ambiental. Per sort en aquest treball no em requerit de dissolvents orgànics.

Finalment, un dels aspectes més importants és llençar tots els residus als seus contenidors corresponents ja que d'aquesta manera ens assegurem que aquests residus vagin a parar per la pica i d'aquesta manera al medi ambient.

Per altre banda cal parlar dels aspectes ètics. En aquest cas cal dir que al cercar tanta informació cal fer referència d'on s'obté tota la informació. A més a més en el tema dels resultats, cal exposar-los tots, encara que per qualsevol cosa no hagin sortit com s'esperaven. Ja que són dades reals que em obtingut i no es poden menysprear.

6. Conclusions

As we have explained, the first main objective of this work was to study how some agricultural soils interacted with silver nanoparticles and how different conditions (drying at 58°C or at 100°C, leaving wet soil ...) affect their behaviour and possible transformations. With the experiments carried out we obtain the following conclusions:

- In the soils that we studied, most of the nanoparticles were retained on the soil. And have been difficult to say which of the physicochemical characteristics of the soil caused this adsorption.
- Leaching procedure with the DIN method allowed us to recover very few nanoparticles after one week. Recovery values between 0.1 and 1.12% of the adsorbed silver were obtained. Performing the leaching procedure after 2 and 3 weeks, it was not possible to recover much more.
- The fact of varying the soil treatment before and after of leaching, drying at 100°C, maintaining wet soils and varying the DIN method did not increase the recovery values. The variation of the DIN leaching method, including a sonication process before the separation, increases the silver recovery of some of the soils; we obtained different recoveries in some soils, these changes were not very significant.
- A spreadsheet has been developed to determine the size of the nanoparticles and the particle number concentration. The spreadsheet has been validated using 3 nanoparticles of

different sizes. A LODsize of 43 nm, a LODConcentration of 2 ng/L and precisions of 0.4 and 4 % for size and particle number concentration were obtained.

- Some conditions of work, for example dry out at 100oC, can make it diminish de particle size; duet to some conditions can change the particles.
- In addition, it has been observed that changing these working conditions altered the portion of nanoparticles present in the suspension. This happen because we change the particle and a part of Ag of particle surface pass to ionic Ag and decree the size of particle.

In conclusion, the different working conditions in the adsorption and leaching processes of silver nanoparticles slightly vary particle sizes and their portion of AgNP. But they do not show significant changes in leaching and adsorption total silver amounts.

7. Bibliografia

- [1] Farré, M., Gajda-Schrantz, K., Kantiani, L., & Barceló, D. (2009). Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393(1), 81–95.
- [2] Klaine, S., Alvarez, P. J. J., Batley, G. E. , Fernandes, T. F., Handy, R. D., Lyon, D. Y. , ... Lead, J. R. (2008). Critical review and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1825–1851.
- [3] Dwivedi, A. D., Dubey, S. P., Sillanpää, M., Kwon, Y. N., Lee, C., & Varma, R. S. (2015). Fate of engineered nanoparticles: Implications in the environment. *Coordination Chemistry Reviews*, 287, 64–78.
- [4] Laxman, V., Larios, A. D., Cledón, M., Kaur, S., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2015). Science of the Total Environment Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils, 564, 933–943.
- [5] Silva, B. F. da, Pérez, S., Gardinalli, P., Singhal, R. K., Mozeto, A. A., & Barceló, D. (2011). Analytical chemistry of metallic nanoparticles in natural environments. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 30(3), 528–540.
- [6] Laborda, F., Bolea, E., Cepriá, G., Gómez, M. T., Jiménez, M. S., Pérez-Arantegui, J., & Castillo, J. R. (2016). Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples. *Analytica Chimica Acta*, 904, 10–32.
- [7] Yu, S., Yin, Y., Liu, J., Klasen, H. J., Russell, A. D., Hugo, W. B., ... Alvarez, P. J. J. (2013). Silver nanoparticles in the environment. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15(1), 78–92.
- [8] German standards methods for the examination of water, waste water and sludge. Group S (sludge and sediments). Determination of leachability by water (S4).
- [9] Mahdi, K. N. M., Peters, R. J. B., Klumpp, E., Bohme, S., Ploeg, M. van der, Ritsema, C., & Geissen, V. (2017). Silver nanoparticles in soil: Aqueous extraction combined with single-particle ICP-MS for

detection and characterization. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 7, 24–33.

[10] Peters, R., Herrera-Rivera, Z., Undas, A., van der Lee, M., Marvin, H., Bouwmeester, H., & Weigel, S. (2015). Single particle ICP-MS combined with a data evaluation tool as a routine technique for the analysis of nanoparticles in complex matrices. *J. Anal. At. Spectrom.*, 30(6), 1274–1285.

[11] <https://www.wur.nl/en/Expertise-Services/Research-Institutes/rikilt/show-rikilt/Single-Particle-Calculation-tool.htm> Última vista el dia 15 de maig.

[12] Albert Salada Pratseballs, Memòria de les pràctiques realitzades en empreses, Interaccions de les nanopartícules de plata en el medi. Estudis de laboratoris en sòls. 2016