

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Optimització de la tècnica “dynamic light scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNPs).

Document: Memòria

Alumne: Noelia Villar del Campo

Tutor: Florencio de la Torre Yugueros

Departament: EQATA

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Desembre 2020

AGRAÏMENTS

Primerament, m’agradaria agrair al meu tutor Florencio de la Torre per la transferència de coneixement, assessorament i la seva total disponibilitat durant la realització d’aquest projecte. En segon terme, també voldria donar les gràcies a la Núria Fiol per la seva col·laboració aportant els seus coneixement en aquest projecte.

Gracies també a la Universitat de Girona per facilitar-me els mitjans necessaris per a la realització d’aquest Treball Final de Grau ja que de no ser així no hauria estat possible disposar del mitjans i instal·lacions per al desenvolupament de la investigació.

També m’agradaria agrair als meus companys d’universitat, sobretot a la meva companya d’universitat Míriam Escribano que hem anat de la mà durant aquests anys, i també en la realització dels projectes. Per altra banda, un company d’universitat destacable que m’ha recolzat durant tota la trajectòria Pau Ensenyat. Juntament a les meves amistats extra universitàries que m’han acompanyat i han fet més lleuger el recorregut destacant la seva paciència i constant recolzament a l’Andrea Iglesias.

Finalment, mencionar a les persones més importants que tinc, la meva família. Els meus pares, Manel i Eva per encoratjar-me a seguir endavant i no rendir-me durant tota la trajectòria. La meva parella Marc que m’ha donat la persona més important a la meva vida, la meva filla, petita Gala que ha arribat per omplir d’alegria, amor i aprenentatge constant a les nostres vides.

«Nada es como antes de que te pudiera tener.

Me has dado más de lo que nunca imaginé, corazón gigante siempre te querré»

ABREVIATURES

0D: Zerodimensional.

1D: Unidimensional.

2D: Bidimensional.

3D: Tridimensional.

ADN: Àcid desoxiribonucleic.

AFM: Microscòpi de força atòmica.

Ag: Plata.

Ag⁺: Catió plata.

AgNO₃: Nitrat de plata.

AgNP: Nanopartícules de plata.

BSE: Electrons retrodispersats.

CNT: Nanotubs de carboni.

DLS: Dinamic Light Scattering.

EPA: Agència del medi ambient.

EPS: Escola politècnica superior.

EQATA: Enginyeria Química, Agrònoma i Tecnologia Agroalimentària.

ERO: Espècies reactives d'oxigen.

EUA: Estats Units d'Amèrica.

g: Unitats de la força centrífuga relativa.

HRTEM: Nanotubs de paret única.

I+D: Investigació i desenvolupament.

ISO: Organització internacional per l'estandarització.

MCWCNT: Nanotubs de paret múltiple.

NNI: Iniciativa nacional de nanotecnologia.

NP: Nanopartícula.

NPM: Nanopartícules metàl·liques.

PdI: Índex de polidispersitat.

Pk: Pic.

QD: Punts quàntics.

RSD: Desviació estàndard relativa.

SC: Citrat de sodi.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

SD: Desviació estàndard.

SE: Electrons secundaris.

SEM: Microscòpi electrònic de rastreig.

SPR: Resonància de plasmó superficial.

STM: Microscòpi efecte túnel.

TA: Àcid tànnic.

TEM: Microscòpi electrònic de transmissió.

TIC: Tecnologies de la informació i les comunicacions.

UdG: Universitat de Girona.

UV-VIS: Ultraviolat Visible.

α : Mostra directe del reactor.

β : Sobrenedant després de la centrifugació.

γ : Precipitat dispersat amb aigua ultrapura (Milli-Q).

δ : Precipitat dispersat amb citrat de sodi 2,2 mM.

RESUM

Les AgNP presenten gran importància degut a les característiques físico-químiques i sobretot en l’àmbit de la salut, per les propietats antimicrobianes que presenten. És molt important tenir coneixement de la forma i mida de partícula perquè presentin les propietats desitjades.

Amb l’objectiu de conèixer la mida de NP i la dispersitat de la solució aquosa a analitzar, es pot fer ús d’un aparell innovador, basat en la dispersió de llum dinàmica, anomenat Dinamic Light Scattering (DLS).

El present treball presenta dos objectius principals. Per una banda, verificar la qualitat del DLS en l’anàlisi de mida de partícula analitzant factors estadístics com l’exactitud i precisió de l’aparell. Per altra banda, elaborar un protocol per a la fabricació de AgNP de diferents mida amb l’objectiu de tenir un control sobre el diàmetre de partícula.

Primerament, es va determinar l’efecte que pot induir les cubetes en la mesura. Les cubetes utilitzades eren d’un sol ús, no obstant això, abans de realitzar la lectura s’observava que aquestes no presentessin cap imperfecció. Per tal de determinar-ho, es van realitzar AgNP seguint el mètode *Fabricació AgNP: mètode bàsic*. Un cop realitzades aquestes determinacions es va arribar a la conclusió que les cubetes presenten poc error en la lectura, ja que es van obtenir una molt bona reproductibilitat dels resultats.

Seguidament es va procedir seguint el procediment de *Fabricació AgNP, mètode modificat: Addició Ag ràpid, lent i molt lent*. D’aquest mètode es van obtenir dos resultats. Per una banda, la qualitat, exactitud i precisió de la mesura del DLS. Per altra banda, el mètode òptim per a la fabricació de AgNP.

Per tal de determinar la qualitat de la mesura del DLS, es van realitzar AgNP amb tres metodologies diferents i quatre repeticions del procediment experimental. Un cop obtinguts els resultats es va arribar a la conclusió que els resultats obtinguts eren reproduïbles. També es va observar que el millor paràmetre de mida de NP donat per el “quality report” del DLS és el Z-Average si més no quan es tracta d’una mostra monodispersa perquè presenta millor reproductibilitat dels resultats. A més, els dissolvents utilitzats per l’estabilització i la reducció de les NP poden interferir en el resultat del pic.

Per tal de optimitzar la metodologia de fabricació de AgNP, es van realitzar tres modificacions en el procediment experimental variant la velocitat d’addició del precursor plata (addició de

plata ràpida, lenta i molt lenta) i de cada metodologia es van analitzar quatre fraccions: α (fracció estreta un cop finalitzada la reacció), β (sobrenedant, un cop centrifugada la mostra), γ (precipitat obtingut en la centrifugació dispersat amb aigua ultrapura) i δ (precipitat obtingut en la centrifugació dispersat amb citrat de sodi 2,2mM). Un cop analitzats els resultats, es va arribar a la conclusió que la metodologia òptima en quant a resultats de reproductibilitat i obtenció d’una mida de partícula més petita va ser l’addició del precursor plata molt lenta. A més, la fracció β era la que presentava diferència estadísticament significativa envers les altres fraccions analitzades. També es van analitzar totes les fraccions en el microscopi electrònic de rastreig (SEM), obtenint una millor observació de les AgNP en la fracció δ .

Amb aquestes mateixes mostres obtingudes, també es va comprovar l’estabilitat de les AgNP, arribant a la conclusió que les AgNP presenten molta estabilitat, si més no en vint dies de diferència. Les mostres durant aquest període de temps es van conservar a la nevera.

Com ja s’ha mencionat anteriorment, és molt important tenir coneixement de la mida de partícula i també poder tenir un control sobre el creixement d’aquestes. Per aquest motiu es va elaborar un protocol per a la fabricació de AgNP de diferent mida a partir d’un extracte llavor. Es va seguir el procediment de la *Fabricació AgNP, mètode de creixement*, obtingut a partir del mètode «Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties» (Bastús et al. 2014). Es va aconseguir obtenir el creixement d’aquestes AgNP realitzant moltes proves fins que es va arribar a les quantitats d’agent estabilitzant, reductor i precursor plata necessaris en les condicions òptimes per aconseguir l’objectiu. Quan es va aconseguir tenir un control en el creixement de les AgNP, es van dur a terme 6 fases de creixement obtenint així AgNP d’entre aproximadament una mida d’entre 30 nm i 100 nm. A més, es van realitzar tres repeticions experimentals, obtenint així uns resultats de mida en el DLS molt reproduïbles. També es van analitzar tres de les quatre fraccions mencionades anteriorment (α, β i δ). Tots els resultats obtinguts en el DLS de la fracció α i β eren de bona qualitat. Però, la primera fase de creixement de la fracció δ el DLS ens donava un error en la qualitat dels resultats “bad quality report”. Es va deduir que aquest fet podia ser perquè la centrífuga no tenia la suficient força rotatòria (2830g) com per precipitar partícules amb una mida tant petita (≈ 30 nm). Per aquest fet, es va decidir centrifugar a 15000 g, obtenint uns resultats gratificants. Els resultats de la fracció β van donar error en la qualitat en el DLS coherentment ja que, com que es tracta del sobrenedant després de la centrifugació no presenta AgNP perquè han precipitat. Els resultats de la fracció δ van donar de bona qualitat, permetent així corregir el “bad quality report”, obtingut en la fase 1 de creixement en la centrifugació a

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

2380 g, perquè la força aplicada ha estat suficient com per permetre que les AgNP precipitessin, fins i tot les de mida més petita.

Amb les mateixes mostres obtingudes en el mètode de creixement, és van comparar les determinacions de la tècnica DLS amb espectrometria molecular UV-VIS i microscòpia electrònica de rastreig (SEM). Per una banda, comparant les tècniques d’espectrometria UV-VIS amb el DLS, es va obtenir molt bons resultats de correlació entre les dues tècniques. Per altra banda, els resultats del SEM ens van permetre observar unes NP esfèriques. No obstant això no vam obtenir una mida de NP comparables amb el DLS, per això, es va deduir que possiblement en el procés de preparació de la mostra previ a la determinació, aquestes han format agregats i s’haguessin obtingut millors resultats fent ús d’un altre microscopi com, per exemple, el TEM.

ÍNDIX

Agraïments	ii
Abreviatures	iii
Resum.....	v
ÍNDIX DE FIGURES	x
ÍNDIX DE TAULES.....	xii
1. Antecedents.....	1
2. Objectius.....	3
3. Abast	4
4. Fonaments teòrics	5
4.1. Nanotecnologia.....	5
4.1.1. Una mica d’història.....	6
4.2. Nanomaterials.....	7
4.2.1. Classificació de nanomaterials	8
4.2.2. Principals tipus de nanomaterials	10
4.2.3. Mètodes d’obtenció dels nanomaterials	12
4.2.4. Aplicacions	13
4.3. Nanopartícules.....	16
4.3.1. Característiques i propietats de les NP	17
4.3.2. Aplicacions	19
4.3.3. Estabilització.....	20
4.3.4. Principals mètodes d’obtenció NP metàl·liques.....	22
4.3.5. Nanopartícules de plata.....	29
4.3.6. Tècniques fisicoquímiques de caracterització.....	33
4.4. Dynamic Light Scattering (DLS)	39
4.4.1. Taxa de recompte (count rate).....	39
4.4.2. Variacions en la intensitat.....	40
4.4.3. Interpretació correlograma i funció de correlació	42
4.4.4. Distribució de intensitat, volum i nombre.	43
4.4.5. Resultats obtinguts en la mesura	44
5. Materials, equips i mètodes	47
5.1. Reactius	47
5.2. Material i Equips	47
5.2.1. Material	47
5.2.2. Equips	48

5.3. Mètodes.....	49
5.3.1. Fabricació AgNP: mètode bàsic.....	51
5.3.2. Fabricació AgNP, mètode modificat: Addició Ag ràpid, lent i molt lent.....	52
5.3.3. Fabricació AgNP, mètode de creixement.....	53
6. Resultats i discussió	55
6.1. Blanc	55
6.2. Determinació de l’error en les cubetes.	56
6.3. Optimització de la metodologia de fabricació	57
6.3.1. Estabilitat AgNP	61
6.3.2. Efecte en l’anàlisi l’ús d’ultrasons	62
6.4. Anàlisi per microscopia electrònica de rastreig SEM	63
6.5. Creixement AgNP	64
6.5.1. Determinació amb el DLS	64
6.5.2. Determinació en el UV-VIS.....	69
6.5.3. Comparació DLS, UV-VIS i SEM.....	72
6.5.4. Variació de força aplicada en la centrifugació	74
7. Conclusions.....	76
8. Pressupost del projecte.....	77
8.1. Mà d’obra	77
8.2. Reactius i material.....	78
8.3. Equips	79
8.4. Subministrament.....	80
8.5. Cost total del projecte	80
9. Planificació del projecte	82
10. Annexos	85
10.1. Resultats DLS: optimització del mètode de fabricació AgNP	85
10.1.1. Z-AVE.....	85
10.1.2. Pic 1.....	86
10.2. Resultats DLS, creixement AgNP	87
10.2.1. Distribució per intensitat	89
10.2.2. Distribució per volum.....	90
10.2.3. Distribució per número	91
10.3. Espectrofotòmetre	92
10.3.1. ANOVA	92
11. BIBLIOGRAFIA	93

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1. Escala nanomètrica. Modificat de: María Gabriela Passaretti, Luciana Andrea Castillo y Andrés Eduardo Ciolino.....	5
Figura 2. Copa de Lycurgus composta de vidre i NPs metàl·liques. 1) Il·lum reflectida 2) Il·lum transmesa per darrera de la copa. Modificat de («LA COPA DE LICURGO, NANOTECNOLOGÍA EN LA ANTIGUA ROMA – GABRIEL ROSSELLÓ, ESCRITOR» s.d.)	6
Figura 3. Vidrals de la catedres Notre-Dame, Chartres(Cristian, Marson, i Pereira De Almeida, s.d.)	6
Figura 4. Tipus de materials nanocristal·lins per mesura dels seus elements estructurals: 0D; 1D (nanotubs, fibres i varilles); 2D (pel·lícules i capes); 3D (policristalls). («material nanoestructurado» s.d.).....	9
Figura 5. El grafè (2D), la base de totes les formes grafitiques trobades des de 1985. Es pot embolicar formant els fullerens (0D), enrotllar-se generant els nanotubs de carboni (1D) o apilar-se conformant el grafit (3D). (C. Santana 2013).....	10
Figura 6. Bottom-up i top-down(Carrillo-Carrión 2011).....	13
Figura 7. Classificació de diferents morfologies de NPs d’or i plata i localització dins l’espectre UV-Vis. Modificat de (Vallejo 2012)	18
Figura 8. Modificació estats electrònics des de l’àtom fins al metall sòlid o bulk, modificat de (Friederici M. 2013).....	18
Figura 9. Estabilització electroestàtica entre nanopartícules metàl·liques.(Scott 2013)	20
Figura 10. Estabilització estèrica entre nanopartícules metàl·liques.(Scott 2013)	21
Figura 11. Estabilització Electroestèrica entre nanopartícules metàl·liques.(Scott 2013)	21
Figura 12. El citrat de sodi s’adhereix a la superfície de les NPs, de forma que totes posseeixen càrrega negativa	22
Figura 13. Etapes en la formació de AgNP.(Who 2015)	23
Figura 14. Procés de síntesi en l’obtenció de NPs metàl·liques per reducció química.	25
Figura 15. Síntesi de NPs metàl·liques mitjançant aproximació organometàl·lica.....	26
Figura 16. Síntesi electroquímica de coloides metàl·lics.....	28
Figura 17. Comparació en la formació de la imatge en un microscopi òptic, microscopi electrònic de transmissió (TEM) i un microscopi electrònic de rastreig (SEM).	33
Figura 18. Resposta de la mostra enfront el feix d’electrons.	34
Figura 19. Esquema SEM	35
Figura 20. Esquema TEM	35
Figura 21. Comparació de les tècniques: SEM i TEM	36
Figura 22. Dynamic light scattering (DLS).....	36
Figura 23. Diagrama de blocs del Dynamic light scattering (DLS).....	37
Figura 24. Espectre electromagnètic	37
Figura 25. Esquema espectrofotòmetre UV-Vis.	38
Figura 26. Possibles “count rate” en l’anàlisi d’una mostra, i el seu significat	40
Figura 27. Variació de la intensitat en funció del temps, segons la mida de partícula.	41
Figura 28. Diàmetre mesura amb DLS vs SEM	41
Figura 29. Correlograma (línia base) de partícules grans i petites.....	42
Figura 30. Interpretació correlograma.....	42
Figura 31. Possibles funcions de correlació, i interpretació d’aquestes. (modificat de (Instruments 2008))	43

Figura 32. Distribució de nombre, volum i intensitat (modificat de (Malvern i Instruments 2011))	43
Figura 33. Metodologia general fabricació AgNP	50
Figura 34. Preparació solució aquosa SC (5mM) i TA (0,1mM).....	51
Figura 35. Mètode bàsic per a la fabricació AgNP.....	52
Figura 36. Desglossament dels costos generats per la realització del projecte.....	77
Figura 37. Distribució dels costos.....	81
Figura 38. Planificació del projecte MS Project + Diagrama de Gantt 1	83
Figura 39. Planificació del projecte MS Project + Diagrama de Gantt.....	84
Figura 40. Resultats creixement NP: 6 fases de creixement i 3 repeticions de cada fase.	88
Figura 41. Distribució de mida per intensitat	89
Figura 42. Distribució per volum.....	90
Figura 43. Distribució per nombre.	91
Figura 44. Anàlisi estadístic entre la longitud d’ona màxima obtinguda en les 6 fases de creixement, en 3 repeticions	92

ÍNDIX DE TAULES

Taula 1. Modificacions en el mètode d’addició d’Ag	52
Taula 2. Esquema metodologia creixement AgNP.	54
Taula 3. Resultats z-Average i Pk 1, 2 i 3 amb DLS mostra d’aigua Milli-Q.....	55
Taula 4. Resultats DLS AgNP	56
Taula 5. Z-Average i peak 1, mètode d’addició molt lent.....	58
Taula 6. Resultats de F de Fisher, ANOVA dos factors.....	59
Taula 7. Diferència significativa de z-average comparant els mètodes d’addició de plata segons l’analitzat. Sí hi ha diferència significativa o No hi ha diferència estadísticament significativa... 60	
Taula 8. Diferència significativa de z-average entre la fracció analitzada, segons el mètode d’addició utilitzat. Sí hi ha diferència significativa o No hi ha diferència estadísticament significativa.....	60
Taula 9. Resultats DLS i SEM.	64
Taula 10. Resultats del Z-Average de mida de partícula en 6 fases de creixement amb DLS.....	65
Taula 11. Resultats DLS, Z-Average i pics.	65
Taula 12. Z-Average fracció β	67
Taula 13. Resultats del Z-Average, 3 repeticions i 6 fases de creixement amb DLS, centrifugant a 2380 g.....	68
Taula 14. F de Fisher ANOVA	70
Taula 15. Resultats de longitud d’ona màxima en funció de la fase de creixement de les AgNP.	71
Taula 16. Fracció β , comparació centrifugació.....	74
Taula 17. Resultats del Z-Average, 3 repeticions i 6 fases de creixement amb DLS, centrifugant a 15000 g.....	75
Taula 19. Costos relacionats de mà d’obra.....	77
Taula 20. Cost reactius.	78
Taula 21. Cost material.....	78
Taula 22. Cost llogues equips.	79
Taula 23. Cost total del projecte.	80
Taula 24. Resultats z-ave del diàmetre de partícula amb DLS.	85
Taula 25. ANOVA dos factors, mètode d’addició i fracció del z-Ave.....	85
Taula 26. Resultats pic 1 del diàmetre de partícula amb DLS.....	86
Taula 27. ANOVA dos factors, pic 1.....	86

1. ANTECEDENTS

Nanotecnologia és un terme genèric i avui en dia encara en evolució que compren el desenvolupament de molts productes i processos, que presenten una característica en comú: l'escala nanomètrica (de 1nm a 100nm).(Medina, Galván, i Reyes, s.d.) La nanotecnologia es defineix com la producció i aplicació d'estructures, dispositius i sistemes mitjançant el control de la mida i forma dels nanomaterials.(R. Gutiérrez, s.d.) Aquesta ciència multidisciplinària ha mostrat un ampli desenvolupament en les últimes dècades, per aquest motiu han sorgit nombroses formes d'obtenció de nanomaterials amb finalitats i aplicacions en un gran ventall de camps.

El terme nanomaterial ha estat definit per la Comissió Europea com aquells materials que contenen partícules amb una mida dins del rang nanomètric (1 a 100nm). No obstant, aquesta definició no està consensuada mundialment ja que no s'ha arribat a un acord, altres científics sostenen que en realitat la mida no és el més important d'un nanomaterial, sinó les propietats que presenten. («¿Qué son los nanomateriales? - ECHA» s.d.) Els nanomaterials llavors es troben constituïts per un aglomerat de nanopartícules en contacte directe entre sí, i les propietats de cada nanomaterial dependrà de les propietats que presentin les nanopartícules que el formin i la interacció entre elles. Per tant, els nanomaterials presenten propietats fisico-químiques totalment diferents a les molècules individuals i sòlides de la mateixa composició. Les propietats d'aquests poden ser controlades amb la variació de la mida de les nanopartícules que els formin, amb l'objectiu d'adequar les característiques que presentin en funció a la aplicació desitjada. (Muryadi 2017)

Entre els nanomaterials obtinguts, tenen gran rellevància i interès les nanopartícules de plata. Aquestes presenten la capacitat d'inhibir el creixement bacterià, per aquest motiu la seva principal aplicació es troba centrada en l'àrea de la salut, essent utilitzades en el recobriment de materials.(Dibrov et al. 2002)

Com s'ha comentat anteriorment, les NP requereixen unes característiques específiques que determinaran les propietats, així com la mida, distribució, forma i càrrega superficial entre d'altres. Normalment es pretén l'obtenció de NP amb forma i mida homogènia, és a dir obtenir solucions col·loïdals monomodals. Per aconseguir això, es modifiquen les condicions de reacció així com la concentració de reactius, addició d'agents estabilitzants, temps de reacció temperatura i agitació. (Chamé 2013)

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Una de les propietats físiques més importants de les NP és el diàmetre. La mesura del diàmetre es duen a terme a gran part d'indústries i amb freqüència es tracta d'un paràmetre crític en la fabricació de molts productes. Aquest fet ens duu a la utilització de nous mètodes d'anàlisi en la determinació de la mesura de NP basats en la dispersió de llum dinàmica, també coneguda com a espectroscòpia de correlació de fotons. El dinàmic light scattering és un aparell que ens permet mesurar la mida de partícula que normalment es troba a la regió submicrònica. («Dispersión dinámica de luz (DLS): una introducción» s.d.)

La determinació en el DLS no és una tècnica fàcil. Presenta un gran component matemàtic, i està subjecta a moltes interferències per part de partícules més grans, de la viscositat del medi, concentració, temperatura, etc.

El departament de EQATA de la UdG es disposa des de fa 1 any del DLS, i es vol conèixer l'efecte de diferents condicions d'anàlisi i comparar amb altres tècniques de caracterització de NP.

2. OBJECTIUS

En el plantejament d'aquest projecte, s'han establert dos objectius principals:

1. Comprensió i optimització de la tècnica Dynamic Light Scattering (DLS) que dona com a resultat una mesura del diàmetre hidràulic de les NP, determinant:
 - L'efecte que pot induir les cubetes en la mesura.
 - La qualitat, precisió i reproductibilitat de resultats en la mesura del DLS.
 - La correlació de resultats comparant la tècnica DLS amb altres tècniques així com l'espectrometria molecular UV-VIS i el microscopi electrònic de rastreig (SEM).
 - L'efecte de la qualitat dels resultats del DLS centrifugant a diferents velocitats (2380 g i 15000g) les mostres de AgNP.
2. Elaborar un protocol per a la fabricació de AgNP basat en la repetició seqüencial del mètode, per tal d'obtenir un creixement de NP a partir d'un extracte llavor. Per a elaborar aquest protocol prèviament s'haurà d'optimitzar el mètode de fabricació de AgNP.

3. ABAST

Per començar, es determinarà l’efecte que pot induir les cubetes en la mida de partícula en el DLS. Cada anàlisi es realitzarà fent ús de cubetes noves ja que són d’un sol ús. Per tal de conèixer la qualitat, exactitud i precisió de la tècnica Dynamic Light Scattering, s’analitzaran solucions col·loïdals d’AgNP. A més, es compararà els resultats obtinguts del DLS amb altres tècniques així com l’espectroscòpia molecular UV-VIS i la microscòpia electrònica de rastreig (SEM).

S’optimitzarà la tècnica de fabricació de AgNP realitzant modificacions el mètode i analitzant diferents fraccions de la mostra col·loïdal amb AgNP: α (fracció extreta un cop finalitzada la reacció), β (sobrenedant, un cop centrifugada la mostra), γ (precipitat obtingut en la centrifugació dispersat amb aigua ultrapura) i δ (precipitat obtingut en la centrifugació dispersat amb citrat de sodi 2,2mM). Un cop optimitzat el mètode, es procedirà a elaborar un protocol per obtenir un creixement de les AgNP, de manera que es pugui tenir un control del diàmetre de NP desitjat. També s’observarà la morfologia de les AgNP mitjançant el microscopi òptic de rastreig (SEM).

4. FONAMENTS TEÒRICS

4.1. NANOTECNOLOGIA

La definició de nanotecnologia es troba a la pàgina web de la NNI "Science, engineering, and technology, nanotechnology involves imaging, measuring, modeling, and manipulating matter at this length scale". Aquesta ciència estudia la matèria a nanoescala d'unes dimensions aproximades entre 1 i 100 nm. La nanotecnologia es tracta d'una tecnologia multidisciplinària, que implica la comprensió de la física, química, electrònica, dinàmica de fluids, entre altres branques de l'enginyeria. Per aquest motiu, podem dir que es pot fer ús de la nanotecnologia en qualsevol sector industrial o branca productiva, i per això, es considera una plataforma de revolució industrial del s. XXI.

Es tracta d'una escala difícil d'imaginar, per aquest motiu seguidament podem observar diferents objectes quotidians per tal de fer-nos la idea de les dimensions dels nanomaterials.

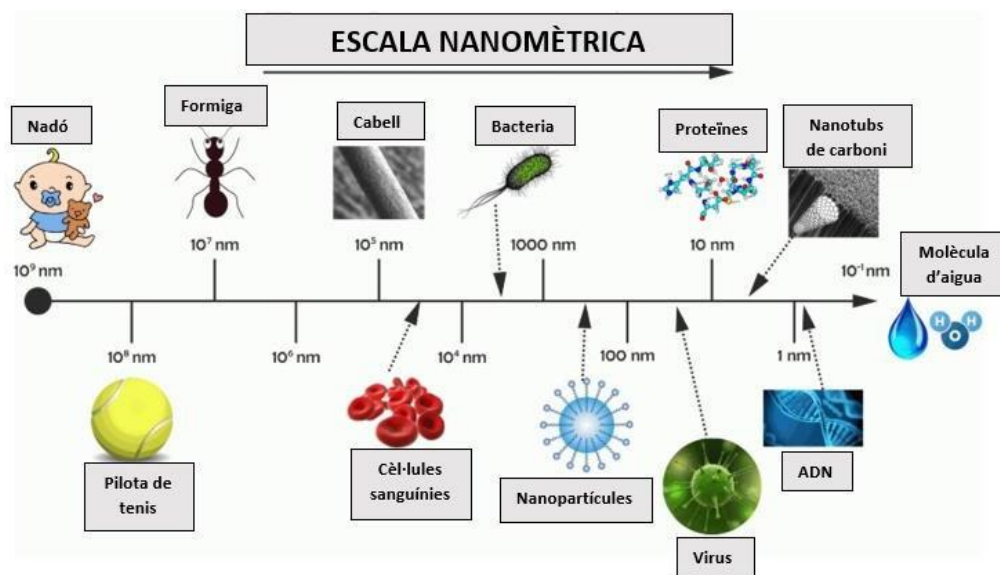


Figura 1. Escala nanomètrica. Modificat de: María Gabriela Passaretti, Luciana Andrea Castillo y Andrés Eduardo Ciolino

Les partícules de mesura nano es comporten de forma totalment diferent de les partícules de major mesura. Per tant, la mesura de la partícula és decisiva, ja que modifica les interaccions de les forces entre les molècules del material, variant així les propietats i característiques d'aquest. (A. B. Gutiérrez 2005)

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

4.1.1. Una mica d’història...

La nanotecnologia es tracta d’una ciència relativament actual, no obstant això, els nanomaterials han existit des de l’origen de la vida a la Terra. (Manuel et al. s.d.)

Les primeres utilitats de les nanopartícules metàl·liques, va ser a la cultura egípcia que s’utilitzava NP d’or com a col·loides medicinals per conservar la joventut i mantenir bona salut (actualment s’utilitza per a tractaments d’artritis). La civilització xinesa, també les utilitzaven com a colorants inorgànics en porcellanes. A més, al s. IV DC., els romans van crear un vas de Lycurgus que contenia NP.(C. E. W. Gutiérrez 2005) Actualment, aquest vas es mostra en exhibició i presenta una característica òptica molt interessant: si la llum amb la qual s’observa és reflectida, presenta un color verdós, en canvi, si la llum es transmet a través d’ell, canvia a color vermell. Aquest fenomen òptic es deu a les NP metàl·liques que el formen (70 nm) d’or i plata en una relació molar aproximada 14:1 (Liz-marz 2004)



*Figura 2. Copa de Lycurgus composta de vidre i NPs metàl·liques. 1) Llum reflectida
2) Llum transmesa per darrera de la copa. Modificat de («LA COPA DE LICURGO, NANOTECNOLOGÍA EN LA ANTIGUA ROMA – GABRIEL ROSSELLÓ, ESCRITOR» s.d.)*

Les partícules d’or i plata de diferents mesures, també creaven colors a les vidrieres de les esglésies medievals (s. XII.) segles enrere, per tant podem dir que els artesans ja estaven creant nanopartícules mitjançant el mètode “Top-Down” sense saber-ho.(Manuel et al. s.d.)



Figura 3. Vidrals de la catedres Notre-Dame, Chartres(Cristian, Marson, i Pereira De Almeida, s.d.).

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

El físic Richard Feynman, el 1959 en una conferència "*There is plenty of room at the bottom*" ja va pronosticar que si en un futur hi hagués la possibilitat de fabricar i manipular materials de dimensions atòmiques, es podrien realitzar un gran ventall de nous descobriments.(Feynman s.d.)

Quaranta anys després, els investigadors que treballen en el camp de la nanotecnologia van començar a posar en pràctica algunes idees, proposades per Feynman, i moltes més que llavors no es tenien previstes.

Malgrat això, un dels treballs més determinants en l'avenç d'aquest camp va ser als anys vuitanta amb la creació del microscopi efecte túnel (STM) i el microscopi de força atòmica (AFM), dissenyat per investigadors del laboratori d'IBM al 1981.(Britto i Castro s.d.) La importància d'aquest descobriment ens permet la possibilitat de visualització i manipulació d'àtoms, de manera que es va modificar per complet la percepció dels materials.(Villalonga Santana i Manuel Pingarrón Carrazón 2016)

4.2. NANOMATERIALS

La Comissió Europea el 2015 va adoptar una definició de nanomaterial, entenent com tal un material natural, accidental o fabricat que posseeixi partícules, lliures o formant un aglomerat, i en el que el 50% o més de les partícules presenti una o més de les dimensions externes un interval de mesura d'entre 1 nm i 100 nm. Existeixen nombrosos motius pel creixent interès en els materials en disciplines com la química, física, enginyeria, medicina i mecànica.(Medina, Galván, i Reyes, s.d.) Aquest interès i la seva gran varietat d'aplicacions es deu a les excel·lents propietats estructurals i funcionals que presenten. L'elevada relació entre l'àrea superficial i volum d'aquests materials condiciona moltes de les seves propietats òptiques, de conductivitat elèctrica i tèrmica, catalítiques i de reactivitat.(Villalonga Santana i Manuel Pingarrón Carrazón 2016) La major part de les propietats dels materials depenen de com es comportin els electrons que es mouen pel seu voltant o de com es trobin ordenats els àtoms. En un material nanomètric, el moviment dels electrons és molt limitat i la proporció d'àtoms a la superfície respecte a l'interior és molt més alta que materials de mesura més elevada. Per aquest fet, si es redueixen les dimensions d'un material, podem aconseguir modificar les seves propietats i obtenir materials amb propietats adaptades a les necessitats.(Felipe Díaz del Castillo -, Estudios Superiores Cuautitlán, i en Felipe Díaz del Castillo Rodríguez 2012)

La fracció d'àtoms superficials dels nanomaterials, depenen de la mida d'aquest. Quan més petita és una partícula, la fracció d'àtoms a la superfície augmenta. Aquests àtoms superficials

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

presenten menys àtoms veïns provocant que disposin de més reactivitat a causa d’un menor nombre de coordinació. Seguidament, a l’Equació 1 i Equació 2 es pot observar la relació entre el nombre total d’àtoms (G_n) segons les capes (n) de la partícula, per tal d’obtenir el nombre d’àtoms superficials (S_n). (Jr i Owens 2003)

Equació 1. Càlcul del nombre total d’àtoms

$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1; n \geq 0$$

Equació 2. Nombre d’àtoms superficials.

$$S_n = 10n^2 + 2; n \geq 1$$

4.2.1. Classificació de nanomaterials

4.2.1.1. Segons homogeneïtat

L’homogeneïtat d’un material es pot referir tant a la seva composició química, com a la dimensionalitat, és a dir, les nanoestructures idèntiques són les que presenten les característiques d’un material homogeni. Tanmateix, les nanopartícules amb idèntica composició química, però amb diferents dimensions presenten propietats completament diferents. (Carrillo-Carrión 2011)

4.2.1.2. Segons origen

La naturalesa o composició química de les nanoestructures poden ser: (Carrillo-Carrión 2011; Ruiz Gallardo 2015; Ruiz 2018)

Origen natural

Poden ser d’origen biològic com els virus i les bacteries, d’origen mineral o mediambiental, per exemple, pols de sorra del desert, boira i fums degut a activitat volcànica o foc forestal.

Generats per activitat humana

Aquests poden ser generats voluntàriament o involuntàriament. Per una banda, les que són generades de forma involuntària són aquelles nanopartícules “no desitjades” que resulten a partir de l’activitat humana. Es produeixen la gran majora a partir de processos industrials. Per altra banda, tenim els nanomaterials generats de forma voluntària, és a dir, manufacturats.

4.2.1.3. Segons les seves dimensions espacials

Aquesta classificació es basa en el nombre de dimensions del nanomaterial que es troben confinades dins el rang nanomètric (<100 nm). (Jingbo Louise Liu; Sajid Bashir s.d.; Villalonga Santana i Manuel Pingarrón Carrazón 2016)

Zerodimensionals (0D)

Material completament nanoestructurat i les seves dimensions (X, Y i Z) es troben compreses dins el rang nanomètric, és a dir, els electrons es troben confinats en les tres dimensions.(Carrillo-Carrión 2011) Són les denominades nanopartícules. Així, les nanopartícules metàl·liques, els punts quàntics, els ful·lerens i nanoclusters es poden considerar en aquest apartat. (Ruiz Gallardo 2015; Villalonga Santana i Manuel Pingarrón Carrazón 2016)

Unidimensionals (1D)

Es caracteritzen per disposar dues dimensions dins el rang nanomètric i una fora (mesura micro/macro), és a dir, els electrons es troben confinats en una direcció.(Carrillo-Carrión 2011) Adopten formes allargades, per això són denominats nanofils o nanotubs. Per tant, els nanotubs de carboni, nanocables, nanofibres i nanovaretes serien exemples d'aquest cas.(Torres i Duarte-Ruiz 2018; Ruiz Gallardo 2015)

Bidimensionals (2D)

Dues de les dimensions del material nanomètric són de mesura micro/macromètrica, mentre que l'altre es troba dins de la nanoescala.(Carrillo-Carrión 2011) Per tant, els electrons es troben confinats en una direcció.(Torres i Duarte-Ruiz 2018) Per exemple, els nanorecobriments superficials, les pel·lícules primes de nanocapes moleculars.

Tridimensionals (3D)

Segons la definició de nanomaterials, no s'haurien d'incloure dins la categoria de nanoestructures, ja que totes les seves dimensions són majors de 100 nm, és a dir, els electrons es poden moure lliurement i no estan confinats.(Torres i Duarte-Ruiz 2018; Carrillo-Carrión 2011) No obstant això, aquests es consideren materials nanoestructurats perquè estan formats per un conjunt de nanoestructures dels grups anteriors (0D, 1D i 2D) com blocs de construcció.(García Martínez et al. 2007) En aquest apartat es consideren materials nanoestructurats i pols.(Carrillo-Carrión 2011)

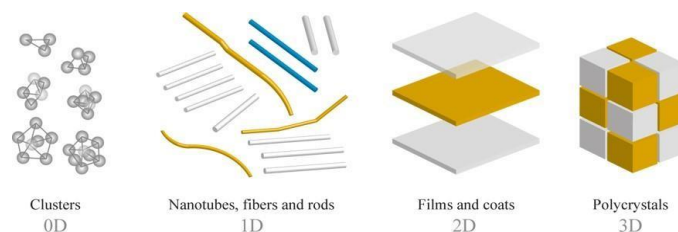


Figura 4. Tipus de materials nanocristal·lins per mesura dels seus elements estructurals: 0D; 1D (nanotubs, fibres i varetes); 2D (pel·lícules i capes); 3D (policristalls). («material nanoestructurado» s.d.)

4.2.2. Principals tipus de nanomaterials

L'Agència del Medi Ambient (EPA) d'EUA, ha establert la classificació de nanomaterials actuals en quatre tipus principals: basats en carboni, basats en metalls, dendrímers i compostos.(Carrillo-Carrión 2011)

4.2.2.1. Base de carboni

El carboni, és un material de gran interès en l'actualitat pel fet que presenta una gran varietat de formes al·lotròpiques amb interessants propietats físiques i químiques. Encara que les propietats del diamant i grafit han estat molt investigades i estudiades, en l'actualitat les formes al·lotròpiques del carboni que presenta gran interès són el ful·lerè, grafè i nanotubs de carboni. Els materials "clústers" i molècules basades en el carboni, presenten propietats úniques.(López Fernández 2009) Els nanomaterials de carboni amb forma el·lipsoidal o esfèrica es coneixen com a ful·lerens, els quals poden tenir diversitat d'àtoms de carboni en la seva composició, entre els més usats es troben el C₂₈, C₃₂, C₅₀, C₆₀ i C₇₀. Per altra banda, els que presenten forma cilíndrica reben el nom de nanotubs i igual que els àtoms de carboni en una làmina de grafè, poden trobar-se organitzats en forma de zig-zag, cadira o quiral, a més, poden ser d'una sola capa o de diverses capes. (Torres i Duarte-Ruiz 2018; Ruiz 2018; Johana Torres Romero 2018) Tant els ful·lerens com els nanotubs, presenten estructures que es poden construir a partir d'una làmina de grafè. La làmina de grafè es defineix com una única làmina (2D) de grafit (3D), de mesura finita amb multitud d'àtoms de carboni que presenten enllaços amb elevats estats enèrgics. L'energia total d'un petit nombre d'àtoms de carboni que formen una làmina de grafè, és reduïda enllaçant-se per a la formació d'estructures tancades. (Figura 5) Tot i la tensió generada per la curvatura de la làmina de grafè, l'estabilitat energètica del sistema és favorable.(Torres i Duarte-Ruiz 2018)

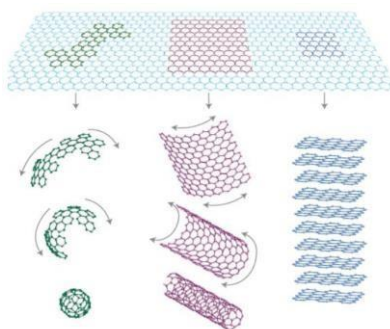


Figura 5. El grafè (2D), la base de totes les formes grafitiques trobades des de 1985. Es pot embolicar formant els ful·lerens (0D), enrotllar-se generant els nanotubs de carboni (1D) o apilar-se conformant el grafit (3D). (C. Santana 2013)

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Ful·lerens

Els ful·lerens són la tercera forma més estable del carboni, darrere del diamant i el grafit. El primer ful·lerè va ser descobert el 1985 i ha sigut un material d’intensa investigació per la seva singular geometria esfèrica i per la versatilitat que presenta per a la síntesi de nous compostos. Aquests materials no presenten elevada reactivitat per l’estabilitat dels enllaços grafit, i són també molt poc solubles en la majoria de dissolvents (única forma al·lotròpica del carboni que pot ser dissolta). Els investigadors han pogut augmentar la seva reactivitat unint grups actius a la superfície d’aquests. (Felipe Díaz del Castillo -, Estudios Superiores Cuautitlán, i en Felipe Díaz del Castillo Rodríguez 2012) Les excepcionals propietats químiques, electroquímiques i fotofísiques dels ful·lerens permeten la seva possible aplicació en l’obtenció de dispositius fotovoltaics o cables moleculars. També són d’interès en química mèdica i biotecnologia on s’ha demostrat la seva eficàcia com a inhibidors de diversos enzims. (Martín 2011)

Nanotubs de carboni

Els nanotubs de carboni (CNT) són una forma al·lotròpica del carboni, constituïts per xarxes hexagonals de carboni corbades i tancades, formant tubs de carboni nanomètrics amb una sèrie de propietats físiques de gran valor, que han proporcionat un gran interès entre la comunitat científica. (Ramón, Hernadez, i Sarasua 2013) Existeixen dos tipus de nanotubs de carboni, per una banda els denominats nanotubs de paret múltiple (MCWCNT), i per altra banda, els nanotubs de paret única (HRTEM). (López Fernández 2009) Són sistemes lleugers, buits i porosos amb una elevada resistència mecànica, per altra banda, electrònicament s’ha comprovat que presenten un comportament aïllant, semiconductor o metàl·lic segons els paràmetres geomètrics dels tubs, a més, presenten una elevada capacitat d’emissió d’electrons. (Ramón, Hernadez, i Sarasua 2013)

4.2.2.2. Base metàl·lica

La majoria dels metalls i els seus aliatges es poden produir en dimensions nanomètriques (nanofilis, nanopartícules). Les que presenten major producció són les NP d’or, plata i aliatges de platí i pal·ladi. (Medina, Galván, i Reyes, s.d.)

Punts quàntics

Els punts quàntics (QD) també coneguts com a “nanopartícules inorgàniques semiconductors o àtoms artificials”, són nanomaterials zerodimensionals, és a dir, tots els electrons que el formen estan obligats a mantenir-se confinats en les tres dimensions, el que genera fenòmens quàntics. Aquests nanocristalls presenten un diàmetre que oscil·la entre els 2 i 10 nm. («Síntesis y evaluación de nanomateriales metálicos fluorescentes como marcadores en el desarrollo de

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

inmunoensayos» 2013) Són cristalls col·loïdals semiconductors, constituïts per cents i mils d'àtoms ordenats en una estructura cristal·lina normalment de forma esfèrica. (Pombo Barros i Goyanes Villaescusa 2011) Els QD són semiconductors i presenten bones propietats electròniques, magnètiques i catalítiques.(Medina, Galván, i Reyes, s.d.)

Nanopartícules metàl·liques (NPM)

Les nanopartícules majoritàriament presenten forma esfèrica, amb unes dimensions entre 1 i 100 nm. L'obtenció d'aquestes en solució ha presentat gran interès en la comunitat científica. Les NPM més comunament sintetitzades i estudiades són les de metalls nobles: or, plata, platí i pal·ladi.(Felipe Díaz del Castillo -, Estudios Superiores Cuautitlán, i en Felipe Díaz del Castillo Rodríguez 2012) Seguidament, s'aprofundirà més en l'estudi de les NP metàl·liques.

4.2.2.3. Dendrímers

Els dendrímers són polímers que presenten una arquitectura regular ben definida, ramificada i posseeixen nombrosos grups funcionals a la superfície. La seva mida i geometria poden ser específicament controlades en la seva síntesi per tal que posseeixin unes propietats físiques i químiques específiques i desitjades.(Alonso Garrido i Casado Santana 2016) Aquests presenten baixa polidispersitat, alta solubilitat en dissolvents orgànics, baixa viscositat i temperatura de transició baixa. A causa de la seva uniformitat estructural i les seves propietats, presenten un gran nombre d'aplicacions en el camp de la biomedicina (ressonància magnètica), també presenten aplicacions en el camp de la ciència dels materials (pigments, adhesius en pintura, materials en electrònica, etc.). Tot i que presenten unes propietats i a causa d'això tenen un gran nombre d'aplicacions, el factor limitant és el sobrecost que suposa la síntesi d'aquestes molècules. (River 2017)

4.2.3. Mètodes d'obtenció dels nanomaterials

Dins l'àrea de la nanotecnologia, podem diferenciar dos mètodes per a l'obtenció de nanomaterials

4.2.3.1. Forma descendent (*Top-Down*)

Consisteix en la divisió d'estructures massives a escala nanomètrica. Aquesta metodologia utilitza mètodes físics per l'obtenció de NP com la mòlta o el desgast del material, mètodes químics i la volatilització d'un sòlid seguit per la condensació dels components volatilitzats.(Gómez-Garzón 2018) L'exemple més conegut és la tècnica de fotolitografia utilitzada per la indústria dels semiconductor per tal d'obtenir circuits integrats.(Zanella 2014; G. Schmid, s.d.)

4.2.3.2. Forma ascendent (Bottom-up)

Es tracta d'un mètode químic que consisteix a unir la matèria àtom per àtom amb l'objectiu d'obtenir nanopartícules. Aquesta forma és similar a la que segueix la naturalesa (Zanella 2014; G. Schmid, s.d.) El repte principal d'aquest mètode és sintetitzar les molècules que espontàniament s'autoensamblen sobre el canvi controlat d'un disparador físic o químic específic (pH, concentració d'un solut específic o aplicació d'un camp elèctric). Les forces que empenyen a aquestes molècules a autoensamblar-se en estructures organitzades es deuen a la termodinàmica i interaccions moleculars competitives. (Gómez-Garzón 2018)

Els mètodes físics (top-down) presenten la capacitat de produir grans quantitats de NP, però no tenen suficient grau de control sobre la mida de partícula per tant, el mètode bottom-up ens permet obtenir un major grau de control de la dimensió i les propietats del material molt superiors respecte a l'altre mètode. (Leyva Gómez www.medigraphic.org.mx s.d.) A continuació, a la figura 2 es pot observar una imatge on es poden observar els dos mètodes de fabricació de nanomaterials.

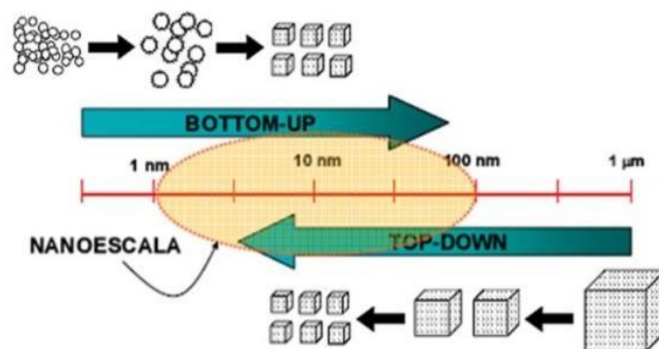
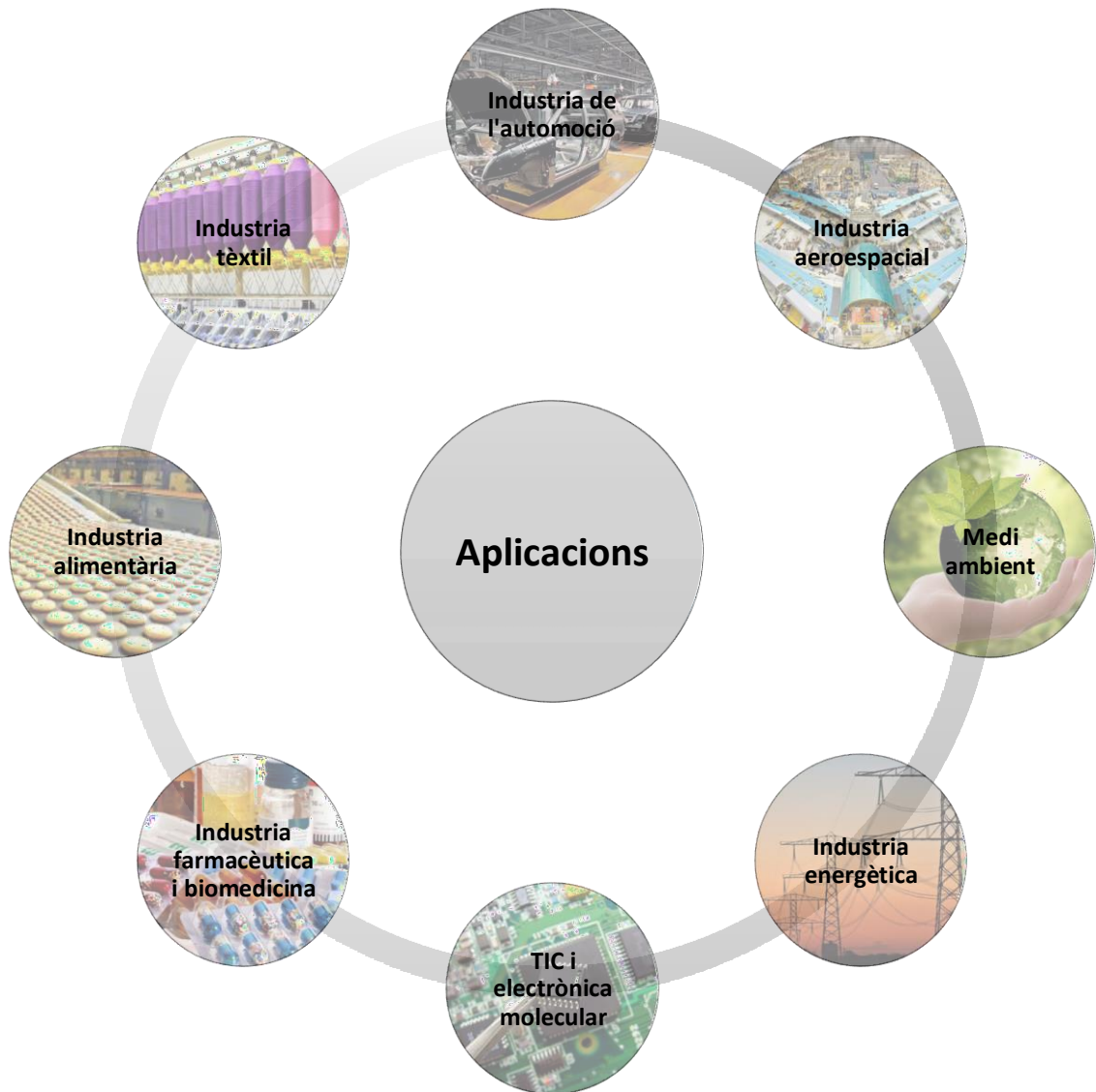


Figura 6. Bottom-up i top-down (Carrillo-Carrión 2011).

4.2.4. Aplicacions

Les innovacions basades en la nanotecnologia, donarà la solució a gran nombre de necessitats de la societat, i suposa un gran repte per a les activitats industrials i econòmiques, fins a tal punt que es considera el motor de la propera revolució industrial. (Prospectiva 2020)

Seguidament, es mostrarà un seguit d'aplicacions que presenta la nanotecnologia en productes que podem trobar en el mercat, i d'altres són investigacions de I+D (Maestro i Carabajo 2012; Zanella 2014; Castagnino 2007; Jaimes, Ríos, i Severiche 2017)



Esquema 1. Principals aplicacions nanomaterials.

4.2.4.1. Indústria de l'automoció

L'ús de materials nanoestructurats beneficia enormement aquest sector, ja que fa un gran ús dels dispositius electrònics utilitzats principalment per a sensors de pressió, combustible, control de flux i acceleròmetre. També permet la producció de vehicles més lleugers i eficients, intel·ligents, entre d'altres. Els resultats d'aquests avenços es veuen reflectits en el rendiment dels cotxes, una major seguretat i també un cost reduït d'aquests.

4.2.4.2. Indústria aeroespacial

L'elevada resistència i la reduïda massa dels ful·lerens, permeten viatges espacials a causa que la seva estabilitat i al fet que poden suportar elevades temperatures, pressions extremes i alta radiació, a més, perquè disminuiria el cost de llançament a òrbita. De la mateixa manera, seran

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

útils en la fabricació d’ordinadors en miniatura i màquines moleculars compatibles amb les condicions aeroespacials.

4.2.4.3. Medi ambient

Les substàncies que formen una capa sobre una superfície (monocapes autoensamblades), són la promesa per a la tecnologia a favor del medi ambient. La nanotecnologia és la base actual pel disseny de noves tècniques i mètodes de fabricació de materials i màquines pel tractament d’aigües, extracció de substàncies tòxiques, detecció de contaminants i recuperació de materials abans de convertir-se en residus.

4.2.4.4. Indústria energètica

La nanotecnologia s’aplica principalment en el control de propietats (químiques, elèctriques i òptiques) dels materials a escala nanomètric amb l’objectiu de millorar la producció i l’ús eficient de l’energia.

4.2.4.5. TIC i electrònica molecular

Actualment, es fabriquen dispositius nanoelectrònics amb estructures sòlides anomenats punts quàntics (Quàntum Dots), “caixes” de mida nanomètrica amb un nombre ben definit d’electrons que es poden unir per formar retícules amb propietats característiques. Per altra banda el descobriment dels nanotubs de carboni i la seva capacitat d’actuar com a transistors, ens permet millores en els circuits.

Minimització de dispositius electrònics i també s’aconsegueix major funcionalitat augmentant els canals disponibles, de manera que permet fer ús de freqüències més altes en la comunicació sense fils. El nombre de components electrònics ha incrementat gràcies als xips de silici i ha permès un augment en la potència dels ordinadors. Els xips són més compactes i el gran nombre de transistors que posseeixen ha permès un increment de la velocitat dels ordinadors, ja que el senyal elèctrica presenta menys distància per viatjar entre transistors.

Els sensors també representen una àrea important d’estudi per a la investigació. La relació entre les propietats d’estructura i químiques dels nanotubs de carboni, ha donat lloc a una sèrie de dissenys de sensors. L’ús de sensors s’ha tornat una tècnica molt necessària pel baix cost de producció i el seu elevat rendiment.

4.2.4.6. Indústria farmacèutica i biomedicina

La nanobiotecnologia aplicada a la medicina serveix per desenvolupar nous sistemes de diagnòstic o teràpies, basades en interaccions entre el cos humà i materials, estructures o

dispositius a escala nanomètrica. Aquesta branca de la nanotecnologia agrupa tres àrees principals: el nanodiagnòstic, l'alliberació controlada de fàrmacs i la medicina regenerativa. En el camp de la biomedicina existeix un gran ventall d'aplicacions com per exemple: tècniques bio-fluorescents, vectorització de fàrmacs, detecció de patògens i de proteïnes, enginyeria de teixits, destrucció de tumors, entre d'altres.

4.2.4.7. Indústria alimentària

Implementació de sensors en els envasos dels aliments, per tal que aquests conservin i mantinguin les característiques d'aquests, a més, amb sensors per tal d'informar el consumidor el seu estat.

4.2.4.8. Indústria tèxtil

Fabricació de productes amb major valor, per tal d'incrementar la seva productivitat, en concret, produint productes especials a base d'alta tecnologia, aplicant nous tèxtils com material alternatiu en sectors com l'aeroespacial, automòbil, salut, entre d'altres, buscant la producció de productes personalitzats.

4.3. NANOPARTÍCULES

Recentment, la preparació de NP metàl·liques ha generat un gran interès dins la comunitat científica, a causa de les propietats catalítiques, òptiques, electròniques, magnètiques i bactericides que presenten, per tant, podem dir que les NP són de gran utilitat tecnològica, sobretot els materials que contenen NP de metalls nobles.(Sifontes et al. 2010)

Les NP inorgàniques es poden definir com agregats aïllats d'àtoms d'entre 1 i 100 nm, rodejats per una càpsula protectora o estabilitzadora, que evita l'aglomeració. Com que es troben constituïts per nuclis metàl·lics inorgànics en l'escala nano i per una capa estabilitzadora, els permet dispersar-se en un solvent apropiat. Per una banda, quan són compatibles en sistemes aquosos, se les denominen hidrofíliques, per altra banda, si es dispersen en un dissolvent orgànic, s'anomenen d'hidrofòbiques, i si es dispersen en els dos medis anteriors, amfifíliques.(Friederici M. 2013)

Per cada aplicació, les NP requereixen unes característiques específiques que definiran les propietats físiques i químiques tal com la mesura i distribució, forma, i càrrega superficial, entre d'altres. Un dels objectius en la síntesi d'aquests materials és l'obtenció d'aquestes amb una forma i mesura homogènia. Per aquest motiu, es modificaran les condicions de reacció tal com

concentració de reactius, addició d'agents estabilitzants, temps de reacció, temperatura i agitació.(Sifontes et al. 2010)

Les NP poden ser produïdes a partir de diferents tipus de metalls així com l'or, el ferro i la plata, entre d'altres.(Gómez-Garzón 2018) En el present treball, s'ha prestat una atenció especial en la fabricació de NP de plata perquè juntament amb les d'or són les que presenten un major potencial per a la seva aplicació pràctica en diferents àmbits.

4.3.1. Característiques i propietats de les NP

Una de les característiques més notables de les NP és l'àrea superficial extremadament gran, és a dir, el nombre d'àtoms sobre la superfície és comparable o major que el nombre localitzat en l'interior del nucli.(Friederici M. 2013)

La presència d'electrons lliures a la superfície de les NP metàl·liques que reben un feix de llum incident, indueix una excitació col·lectiva d'aquests electrons lliures, a conseqüència d'una forta interacció de llum incident i això provoca que els electrons que es troben confinats a la superfície s'excitin.(Minerva Sánchez Moreno 2017) L'excitació electromagnètica s'anomena polaró de plasmó de superfície. El polaró és una quasi-partícula híbrida resultant del fort acoblament entre la llum incident i els electrons lliures a la superfície. Els polarons de plasmó superficial, coneguts també com a plasmons de superfície, són excitacions electromagnètiques evanescents que es propaguen a la interfase entre un dielèctric i un conductor. Aquest tipus d'ones superficials es poden excitar quan el vector de propagació d'ona electromagnètica incident s'acobla en les oscil·lacions del plasma d'electrons del conductor.(Eduardo et al. 2018) Quan això succeeix, és a dir, quan es produeix un acoblament entre les freqüències d'ona incident i de l'oscil·lació del polaró es genera un fenomen anomenat ressonància de plasmó de superfície i presenta la capacitat d'absorbir determinades freqüències de la llum incident i de transmetre les freqüències no absorbides que s'associen a un determinat color. L'energia de banda de superfície plasmònica depèn tant de la densitat electrònica lliure com de la constant dielèctrica del medi que envolta la NP. En el cas de les NP d'or, plata i coure, presenten dissolucions col·loïdals de colors intensos i les seves freqüències de ressonància de plasmó apareixen en el rang d'ona d'UV-Vis, i depenen de la mida i forma de les partícules, com es pot veure a continuació a la Figura 7 alguns exemples. (Minerva Sánchez Moreno 2017)

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).



Figura 7. Classificació de diferents morfologies de NPs d'or i plata i localització dins l'espectre UV-Vis. Modificat de (Vallejo 2012)

Les NP de metalls, òxids metàl·lics o de compostos basats en metalls, mostren interessants propietats biològiques, òptiques, magnètiques, electròniques i catalítiques que, de forma general, es relacionen amb la seva mida, forma, composició, estructura de la partícula, sent interessant segons l'aplicació pràctica. (Minerva Sánchez Moreno 2017)

Les NP metàl·liques presenten propietats físiques i químiques específiques, les quals difereixen de manera considerable del metall sòlid (bulk) del qual es formen. (Friederici M. 2013) A la Figura 8 podem observar com evolucionen els estats electrònics des de l'àtom metàl·lic fins al metall sòlid (bulk) passant per les NP. Es pot observar que les NP no presenten les característiques bandes d'energia (nivell continu d'energia) dels sòlids, sinó que presenten una estructura de capes similar als àtoms. En resum, podem dir que les NP són un sistema microscòpic en el qual el pas al sistema macroscòpic es pot observar quan les capes d'energia passen a ser bandes d'energia. (Pizarro 2015) A causa d'aquest fet, les propietats físiques de les NP que depenen dels electrons, com són les òptiques, magnètiques o de conducció es veuen alterades respecte al metall sòlid. Les propietats físiques presenten una important dependència amb la mida, la geometria, la distància entre partícules, i la naturalesa de la capa orgànica estabilitzadora. (Friederici M. 2013)

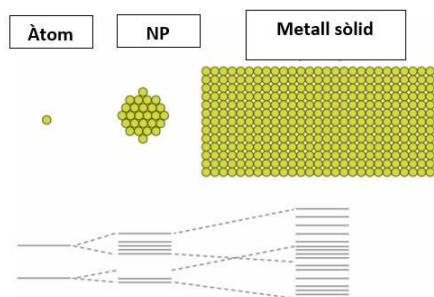


Figura 8. Modificació estats electrònics des de l'àtom fins al metall sòlid o bulk, modificat de (Friederici M. 2013)

4.3.2. Aplicacions

Les NP, freqüentment exerceixen punt clau en les aplicacions per les seves propietats com la forta absorció que presenten o dispersió òptica, emissió fluorescent o moment magnètic. A més, la capa de lligand i la seva modificació, determina estabilitat en les NP i a més la seva interacció amb el medi, especialment en sistemes biològics.(Friederici M. 2013)

Es requereixen sistemes d'emmagatzematge d'energia amb eficiència energètica i llarga vida útil a baix cost. Actualment encara no s'han aconseguit tecnologies d'emmagatzematge d'energia a l'altura, per això es mostra un gran interès en la millora d'aquestes. S'han obtingut elèctrodes de bateries amb NP metàl·liques que operen a altes densitats de corrent amb un cicle de vida més llarg. Les NP metàl·liques són components essencials dels catalitzadors en la conversió electroquímica d'energia i en els dispositius d'emmagatzematge, incloent-hi les cel·les de combustible, bateries de metall-aire i sistemes de separació dels elements d'aigua (Gómez Villarraga 2016)

També, aquests materials presenten activitat catalítica, a causa dels seus estats electrònics i estructures de superfície. Un catalitzador és un material que presenta la capacitat d'accelerar la velocitat de reacció sense consumir-se. Les NP bimetàl·liques s'han establert com una classe important de catalitzadors. Aquests presenten en regla general millor activitat catalítica respecte als mono metàl·lics.(Gómez Villarraga 2016)

Les NP han presentat gran interès en diversos camps de la biomedicina. Una aplicació bastant estudiada en l'actualitat en aquest camp, es basa en l'administració dirigida de fàrmacs fent ús de NP magnètiques que són transportades fins al teixit malmès desitjat mitjançant un camp magnètic extern. A més, a causa d'un acoblament del plasmó a la superfície de les NP metàl·liques per mitjà d'un fotó incident, milloren els fenòmens òptics. Com a conseqüència, les nanoestructures plasmòniques de diferents mides i formes presenten important popularitat en àrees com el diagnòstic del càncer, la teràpia fototèrmica, així com l'obtenció d'imatges de cèl·lules vives, detecció de patògens, entre d'altres. (Tietze et al. 2015)

Seguidament, es mencionarà les principals aplicacions que presenten les NP metàl·liques segons l'àrea d'estudi.

- Ciència de materials: Electrònica a nanoescala, electroòptica, fotografia, tintes electròniques, màquines moleculars, interruptors i filtres òptics, aplicacions decoratives i pel·lícules.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

- Química: Electrònica a nanoescala, electroòptica, fotografia, tintes electròniques, màquines moleculars, interruptors i filtres òptics, aplicacions decoratives i pel·lícules.
- Ciències biològiques i medicina: Marcadors de microscòpia, repartició de fàrmacs, ús terapèutic, transcripció de gens, sensors biològics.

4.3.3. Estabilització

Les NP metàl·liques presenten una àrea superficial molt gran respecte la seva massa, per això tenen un excés d'energia lliure superficial en comparació a la seva energia de formació, per aquest motiu són inestables i tendeixen a aglomerar-se. (Friederici M. 2013) Per aquest motiu, és necessari l'ús d'un agent estabilitzant que origina una força de repulsió que contraresta les forces de Van der Waals que atreuen dues partícules a distàncies curtes. (Gómez Villarraga 2016) Tenint en compte el tipus de capa protectora que estabilitza les NP, l'estabilització es pot classificar en:

4.3.3.1. Electroestàtica

La superfície de les partícules col·loïdals poden adquirir una càrrega superficial i aquesta pot ser contrarestada amb els ions dissolts presents en el medi de dispersió, formant la doble capa elèctrica que pot interaccionar amb les dobles capes d'altres partícules en suspensió. (Smokers 2007) Això, genera regions amb capes elèctriques ben diferenciades. A mesura que la distància amb la superfície de la NP augmenta, es percep un major moviment iònic i com a conseqüència la càrrega serà menys acusada en aquesta zona (capa difusa). El potencial Z, energia mínima per unitat de càrrega que és necessària aplicar per separar la partícula del medi iònic, disminuirà a mesura que la distància amb la superfície de la NP augmenti. (Bibliogr et al. 2016)

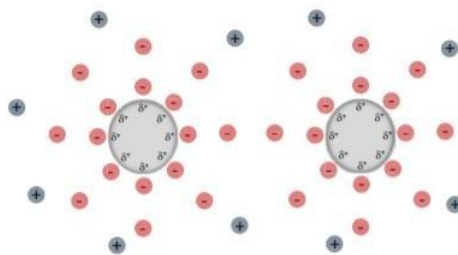


Figura 9. Estabilització electroestàtica entre nanopartícules metàl·liques. (Scott 2013)

4.3.3.2. Estèrica

Mecanisme que l'estabilitat és aportada per macromolècules iòniques i no iòniques adsorbides en la superfície de les partícules. Probablement aquesta és la tècnica més antiga i tradicional utilitzada en l'estabilització de partícules col·loïdals, especialment òxids metàl·lics dispersats per utilitzar-los com a tintes i pintures. (Fuentes 2015)

L’adsorció de molècules o la coordinació de lligands sobre la superfície de les partícules, proporciona una capa protectora que evita l’agregació. (Smokers 2007) Es genera un impediment estèric, mitjançant l’ancoratge en la superfície de grups químics voluminosos, com polímers o llargues cadenes de surfactants. (Bibliogr et al. 2016) En l’espai entre les partícules, les molècules adsorbides limiten entre si el moviment, generant una disminució de l’entropia i com a conseqüència un augment de l’energia lliure. Quan dues capes protectores s’entrellacen es dona un augment en aquella zona de la concentració de molècules adsorbides, originant una repulsió osmòtica perquè el dissolvent tracta d’aportar equilibri mitjançant la dilució de les molècules i així es duu a terme la separació entre les partícules. (Smokers 2007)

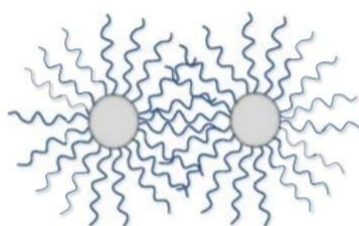


Figura 10. Estabilització estèrica entre nanopartícules metàl·liques. (Scott 2013)

4.3.3.3. Electroestèrica

Consisteix en una combinació entre l’estabilització electroestàtica i estèrica com es pot observar a la *Figura 11*. Els compostos utilitzats, agents tensioactius iònics, presenten un grup polar capaç de generar una doble capa elèctrica i una cadena lateral lipofílica capaç de proporcionar repulsió estèrica. (Roucoux, Schulz, i Patin 2002) Es dona principalment a través de l’ús de surfactants com els halurs de tetraoctilamoní, els quals s’enllacen a la superfície metàl·lica a través dels halurs carregats negativament. A més, les cadenes alquíliques llargues creen una barrera estèrica que pantalla el nucli metàl·lic. (Scott 2013)

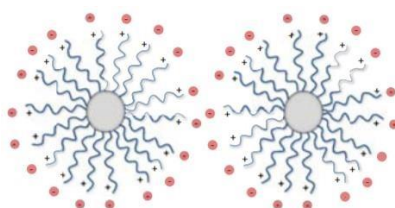


Figura 11. Estabilització Electroestèrica entre nanopartícules metàl·liques. (Scott 2013)

4.3.3.4. Lligands orgànics

L’estabilització es duu a terme mitjançant la unió de lligands orgànics donadors d’àtoms com fòsfor, nitrogen i sofre, com ho són les fosfines, amines, alcatols i els tioèters. A més, també s’utilitzen dissolvents, així com el carbonat de propilè, alcohols de cadena llarga i compostos organometàl·lics. (Friederici M. 2013)

4.3.3.5. Citrat sòdic

En el present treball, per a tal d'estabilitzar la reacció es farà ús de citrat de sodi que actua com agent reductor en solució aquosa. Aquest permet controlar la mida de la partícula en valors menors de 100 nm, i substitueix l'ús de surfactants i estabilitzants, a més, impedeix l'aglomeració de les NP produïdes durant la reacció i la seva re-aglomeració. D'aquesta manera, les molècules de citrat s'adsorbeixen a la superfície de les NP i aporten càrregues negatives amb l'objectiu que aquestes es repelin entre si.

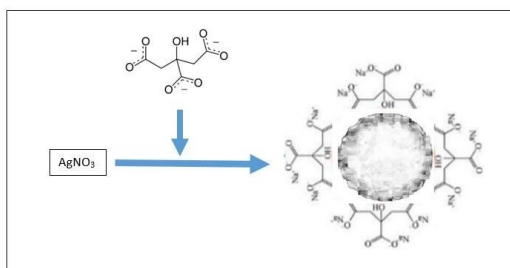


Figura 12. El citrat de sodi s'adhereix a la superfície de les NPs, de forma que totes posseeixen càrrega negativa.

4.3.4. Principals mètodes d'obtenció NP metàl·liques

En aquest apartat, s'estudiaran els principals mètodes de síntesi per a l'obtenció de NP exposant avantatges i inconvenients de cada metodologia.

Com ja s'ha mencionat anteriorment, els mètodes de síntesi de nanomaterials es poden classificar en dos tipus: Top-Down (mètode físic) i Bottom-Up (mètode químic). Els mètodes físics ens permeten produir grans quantitats de NP, no obstant això, no ens permet tenir control sobre la mida de partícula, produint NPs amb un ampli rang de mesura. (Gerardo 2013)

4.3.4.1. Mètodes químics (Bottom-up)

Els mètodes químics de síntesi d'AgNP, són els més utilitzats en l'àmbit industrial. Les dispersions col·loïdals, a diferència del material nanomètric en forma de pols (mètode físic), afavoreixen la interacció de la nanoplata amb el material sobre el qual es pretén dur a terme l'addició, sent a més molt més fàcil i segura la manipulació d'aquests productes. Els materials en forma de pols presenten una elevada reactivitat, per això tendeixen a aglomerar-se i formar partícules de mida micromètrica. (E. Santana 2015)

La síntesi de NPs mitjançant mètodes químics, en general, es duu a terme utilitzant: un precursor metàl·lic, agent reductor i agent estabilitzant. Les etapes que tenen lloc durant la síntesi de NP són: nucleació i creixement, com podem observar a la *Figura 13*. La nucleació es pot dividir en primària, on les partícules es comencen a formar sense la presència d'altres partícules sòlides (formació de nuclis) i secundària en la qual es requereix la presència d'aquests nuclis. El procés

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

de nucleació i creixement de cristalls pot ser descrit mitjançant diferents teories basades en el potencial químic. Pel cas de formació d'una fase sòlida en una fase líquida, la fase sòlida es forma si compleix que el potencial químic del component dissolt és menor que el del material en solució. (Who 2015)

La mida, la distribució i la forma es poden aconseguir controlant l'etapa de nucleació i l'apilament de nuclis atòmics controlant paràmetres experimentals com el precursor, concentració, pH, temperatura i agents reductors. (Real Sociedad Española de Química. 1990)

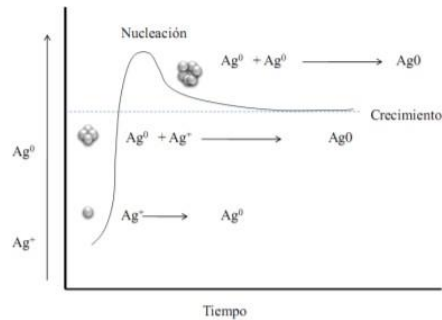
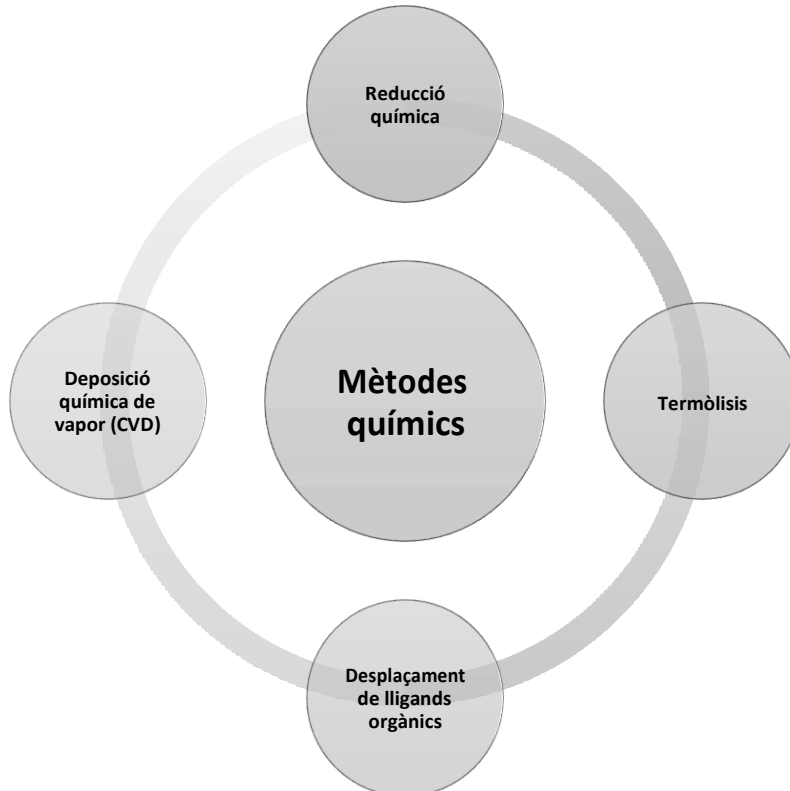


Figura 13. Etapes en la formació de AgNP. (Who 2015)

Els mètodes químics més comuns i que seran explicats a continuació, es poden observar a l'Esquema 2.



Esquema 2. Principals mètodes químics utilitzats per l'obtenció de NPs.

Reducció química d'una sal metàl·lica

La reducció química és el mètode més comú per a la preparació de NP metàl·liques a causa de la seva simplicitat, reproductibilitat i l'obtenció de col·loides monodispersos.(Scott 2013)

En el present treball es durà a terme aquest tipus d'obtenció de NP. Durant la reducció dels ions Ag els diàmetres d'AgNP són variables depenent dels ions que es formin zerovalents (Ag_0) i després, el nombre d'àtoms de Ag que s'aglomerin en clústers que conformaran les AgNP. La quantitat d'agent reductor utilitzat ha de ser suficient per tal d'estabilitzar les NP en el moment que succeeix la reacció, però no molt gran per a augmentar la força iònica total en la dissolució i promoure l'agregació.(Minerva Sánchez Moreno 2017)

El percussor metàl·lic utilitzat ha estat l' $AgNO_3$, utilitzant com a agent reductor el citrat de sodi pentahidratat, que es tracta d'un reductor moderat, que com ja s'ha comentat anteriorment, aquest actua com a agent reductor i alhora estabilitzant. A més, també s'utilitza l'àcid tànnic com a agent reductor. S'han realitzat estudis, que s'ha observat una correlació directa entre la càrrega superficial i la toxicitat de les AgNP, on les nanopartícules estabilitzades amb citrat que presenten carregues superficials negatives van ser menys tòxiques que les NP estabilitzades amb carregues superficials positives.(Who 2015)

La selecció de l'agent reductor és un paràmetre important segons l'aplicació de la NP. Els agents reductors forts permeten la formació d'aquestes de menor mida, ja que la velocitat de reacció a l'etapa de nucleació és major.(Minerva Sánchez Moreno 2017) En les reaccions d'oxidació, en les quals s'obté dissolucions col·loïdals de baixa força iònica no és necessari l'ús d'agents estabilitzants a causa de les dobles capes elèctriques que es formen al voltant de les NP inhibeixen l'agregació d'aquestes. Per altra banda, les dissolucions col·loïdals d'alta força iònica o en fase orgànica és necessari l'ús d'agents estabilitzants, que aquests preveuen l'aglomeració de les NP i a més, juguen un paper important en el control de la mesura i forma.(Real Sociedad Española de Química. 1990)

Els passos involucrats en el procés de síntesis de AgNP són:(Alukha i Regmi 2013)

1. Reducció de ions Ag^+ .
2. Xoc de dos o més àtoms de plata per donar lloc a un cúmulo estable.
3. Creixement dels cúmuls per agregació d'àtoms obtinguts en el procés de reducció dels ions o per agregació dels cúmuls. El creixement finalment es deté amb l'ajuda d'un agent estabilitzant.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Seguidament, a la Figura 14 es pot observar el procés de síntesi de nanopartícules metàl·liques per reducció química.

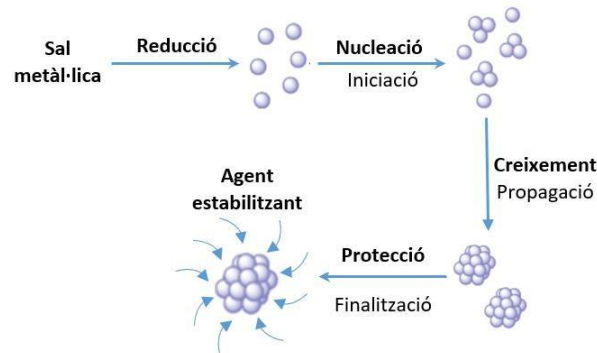
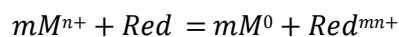


Figura 14. Procés de síntesi en l'obtenció de NPs metàl·liques per reducció química.

El procés de nucleació requereix una alta energia d'activació, a diferència del procés de creixement que requereix una baixa energia d'activació com podem observar a la Figura 13.

L'equació química general plantejada per aquest procés és:(Alukha i Regmi 2013)



Síntesis per deposició química de vapor

Es tracta del mètode més simple per a la preparació dels col·loides. Aquest mètode consisteix en la descomposició d'un o diversos compostos volàtils, a l'interior d'una cambra de buit (reactor), a la superfície (o prop d'ella) d'un sòlid per donar a lloc la formació d'un material en forma de fina pel·lícula o de NP.(Nanoparticles, Application, i Animal, s.d.)

Els principals avantatges que presenta aquest mètode són: l'obtenció de NP d'elevada puresa, generació d'aquestes de forma ràpida i continuada en un procés automatitzat i es permet controlar la mida i la forma. Per altra banda, presenta inconvenients, ja que en molts casos és necessari l'ús de precursors perillosos (tòxics, inflamables, explosius, corrosius, etc.). Consisteix en un procés que està basat en una reacció química complexa, que es duu a terme en diferents etapes, per tant es formaran productes intermedis, i elevada temperatura.(Bolaños et al. 2016)

Termòlisis

La descomposició tèrmica es du a terme en presència d'elevades temperatures, per aquest procés es poden obtenir NP amb mides inferiors a 5 nm. Aquest mètode permet degradar compostos orgànics amb presència de dissolvents amb punts d'ebullició elevats. Per regla general, la termòlisi permet la degradació de compostos orgànics (carbonils, acetats i acetilacetonats) amb l'ús de dissolvents amb punt d'ebullició elevats.(Mendez 2009)

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Aquest mètode presenta l’avantatge davant altres, ja que és una tècnica que es pot adaptar a gran escala i presenta un baix cost, a més, l’elevada temperatura permet utilitzar els lligands alquílics de cadena llarga com dissolvent i agent estabilitzant alhora. (Minerva Sánchez Moreno 2017)

Desplaçament de lligands de compostos organometàl·lics

Aquest mètode consisteix en la reducció o remoció de lligands de complexos preferiblement zerovalents que poden ser separats o eliminats a través de reducció. (Para Oxidación De La Glucosa i Obtener Grado De 2017) Un cop reduïts els lligands, els àtoms metàl·lics són alliberats i en presència d’un agent estabilitzant es generen nanopartícules metàl·liques a baixes temperatures. Per a la síntesi de NP es fa ús de precursors organometàl·lics en els quals el metall es troba baix estat d’oxidació i es poden descompondre en condicions de reacció suaus sigui de manera espontània o en presència d’un gas reductor, estabilitzat per polímers, lligands o solvents coordinants. (Scott 2013) Aquesta metodologia basada en la descomposició controlada de complexos organometàl·lics mitjançant la ruptura d’enllaços metall-ligand, dona lloc a

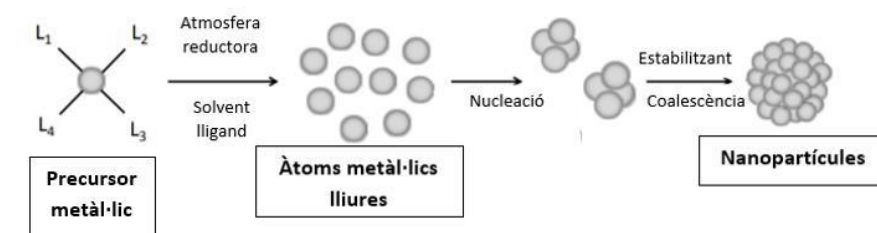
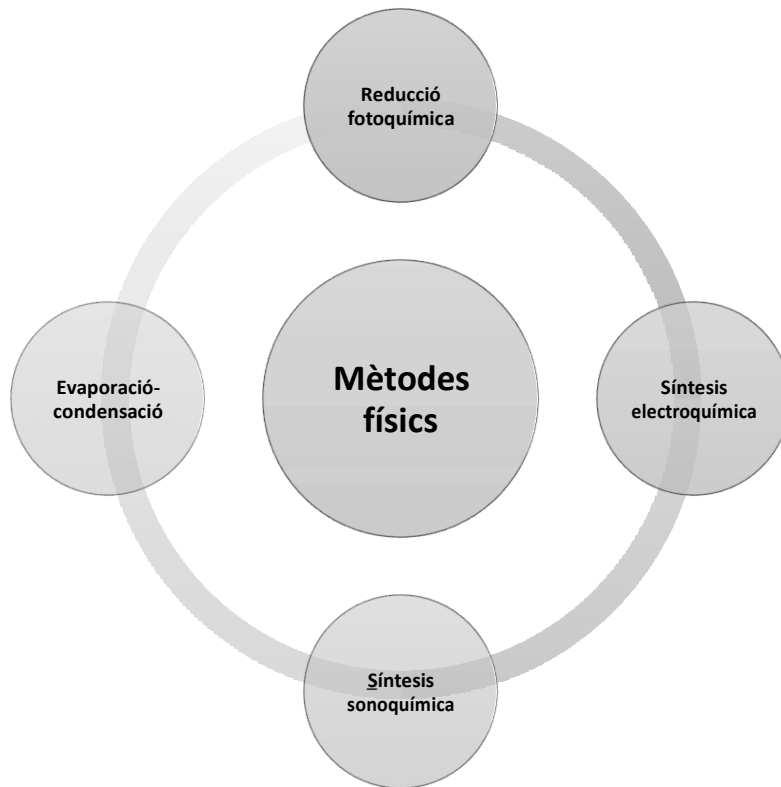


Figura 15. Síntesi de NPs metàl·liques mitjançant aproximació organometàl·lica

centres metàl·lics i lligands lliures per separat, evitant en gran manera la contaminació de la superfície de les NP permetent, un major control de la cinètica de reacció. (Real Sociedad Española de Química. 1990) La mida de les NP mitjançant aquest mètode es pot controlar, ja que depèn de factors com la temperatura de reacció, la naturalesa de l’agent estabilitzant i la concentració del precursor i estabilitzant. A més, un altre factor que determinarà la mida de les NP és la proporció relativa entre la velocitat de nucleació i la velocitat de creixement de la partícula. (Para Oxidación De La Glucosa i Obtener Grado De 2017) Un bon agent estabilitzant és imprescindible, ja que com hem comentat anteriorment, permet evitar els processos d’agregació descontrolats, a més permet produir un elevat control sobre la morfologia de les nanoestructures obtingudes. (Minerva Sánchez Moreno 2017)

4.3.4.2. Mètodes físics (Top-Down)

En aquest apartat, es classificaran diferents fonts de producció d'energia, que en la formació de sistemes nanoestructurats ajuden a la generació de partícules amb diverses formes i mides. A l'*Esquema 3* es pot observar els principals mètodes físics per a l'obtenció de NP.



Esquema 3. Principals mètodes físics utilitzats per l'obtenció de NPs.

Evaporació-condensació

Aquest és el mètode físic més comú per a la síntesi de NP metàl·liques, que es duu a terme fent ús d'un forn tubular pressió atmosfèrica. Per una banda, es tracta del mètode físic més senzill i el que millor es poden controlar els paràmetres. No obstant això, presenta inconvenients perquè aquest forn ocupa molt espai i es necessita molt temps per aconseguir una bona estabilitat tèrmica (estat estacionari), a més, aquest forn presenta un elevat consum energètic.

Reducció fotoquímica

La síntesi fotoquímica es troba caracteritzada per energies per sota els 60 eV i la radiòlisi utilitza energies més elevades 103-104 eV. En aquests mètodes no es generen impureses a diferència de quan s'utilitzen reductors químics, per tant produeixen NP d'elevada puresa. A més, aquestes permeten l'obtenció de NP en condicions d'estat sòlid sense presència de temperatura. La reducció fotoquímica en solució s'acostuma a fer ús per la síntesi de partícules de metalls nobles. (Nanoparticles, Application, i Animal, s.d.) Les radiacions es generen mitjançant rajos-x o

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

rajos- γ , i aquests presenten l’avantatge d’obtenir un gran nombre d’àtoms de manera homogènia i instantània durant la radiació, el que proporciona condicions favorables per la formació de partícules quasi monodisperses. (Roucoux, Schulz, i Patin 2002)

Síntesi sonoquímica

La síntesi sonoquímica es basa en la conversió d’una freqüència elèctrica (50 Hz) a través d’un transductor piezoelèctric a energia mecànica d’elevada freqüència (20 kHz). Les vibracions ultrasòniques generades passen a través del líquid causant una compressió i relaxació de manera alternada. (Vega-Baudrit, Alvarado-Meza, i Solera-Jiménez 2014) El fenomen físic responsable dels processos químics és la cavitació acústica, aquest consisteix en la formació de bombolles (vapor i/o gas) en un medi pertorbat per ultrasons, generant una vaporització local del líquid, induït per una reducció hidroestàtica de la pressió. Per a la formació de NP mitjançant aquest mètode, succeeix durant la síntesi, creació, creixement i implosió de les bombolles en la solució. (Alvarado i Solís 2010)

Síntesi electroquímica

Consisteix a utilitzar com a font dels àtoms metàl·lics un ànode de sacrifici. Aquest ànode és oxidat en presència d’una sal d’amoni quaternari (aquest compost actua com a electròlit i estabilitzant). Els cations metàl·lics es dirigeixen cap al càtode on són reduïts produint els àtoms que formaran les NP. (Scott 2013) Presenta avantatges davant altres mètodes gràcies a la facilitat de control de les variables de síntesi, i com a conseqüència la possibilitat de controlar els fenòmens de nucleació, creixement i velocitat de reacció, mitjançant la modificació de variables experimentals així com el potencial elèctric i la densitat de corrent. (Blandón et al. 2015) A més, un altre avantatge que presenta enfront de la reducció química és que en aquest cas no existeix contaminació per productes secundaris resultants de la reducció. (Para Oxidación De La Glucosa i Obtener Grado De 2017) Aquesta tècnica presenta bons rendiments, ja que la recuperació de NP és simple perquè aquestes poden precipitar del solvent. (Scott 2013)

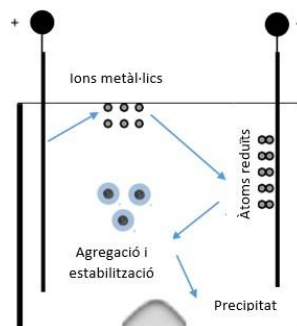


Figura 16. Síntesi electroquímica de coloides metàl·lics.

4.3.5. Nanopartícules de plata

Les AgNP, es troben classificades com a nanopartícules metàl·liques (NPM) i alhora també formen part dels metalls nobles. L'eficiència de les nanopartícules de plata es troba directament relacionada amb la mida i morfologia de partícula. Normalment, la mida i morfologia es poden controlar ajustant les condicions de reacció segons el mètode de síntesi utilitzat. Un dels avantatges que tenen aquestes, és la possibilitat de realitzar la síntesi en condicions ambientals, fent ús de mètodes aquosos i orgànics gràcies a l'estabilitat d'aquest metall zerovalent.(Who 2015)

Dins de la família de les NP metàl·liques, una de les que presenta major interès són les AgNP degut a les propietats i el gran ventall d'aplicacions que poden anar destinades, per aquest motiu en el present treball es realitzarà l'estudi del DLS mitjançant la fabricació de NP de plata.

4.3.5.1. Propietats NPs de plata

La plata és un metall blanc, brillant, suau i mal·leable que presenta molt bona conductivitat tèrmica i elèctrica, de fet és el material conegut amb millors propietats tèrmiques i elèctriques. Des del punt de vista químic, es considera un metall noble, no obstant això, comercialment es troba classificat com a metall preciós. La plata metàl·lica és un metall moderadament suau (2,5-3 a l'escala de duresa de Mohs), de color blanc una mica més dur que l'or i polida presenta elevada brillantor i reflecteix el 95% de llum incident.(E. Santana 2015)

Les nanopartícules de plata, presenten una forta activitat antimicrobiana que és la principal característica pel desenvolupament de productes amb la incorporació d'AgNP en diversos materials, per la seva capacitat com agent bactericida, contra els microbis com són els bacteris i fongs.(Haider i Kang 2015)

Les NP de plata com que es troben a la nanoescala, presenten major àrea superficial específica comparada amb la plata sòlida, el que proporciona més llocs actius i energia superficial superior. Això significa que les NP són més sensibles a l'oxigen i poden rebre electrons fàcilment, el que representa un augment en la capacitat antimicrobiana.(Liengme et al. 2015)

Aquestes propietats depenen de la mida, forma i dispersió de les NP, que es poden modificar segons el mètode de síntesi utilitzat. Dintre dels paràmetres que influeixen en la morfologia de les NP, es troba l'elecció de l'agent reductor, les quantitats relatives i les concentracions de reactius, temperatura i durada de la reacció.(Liengme et al. 2015)

4.3.5.2. Aplicacions AgNPs

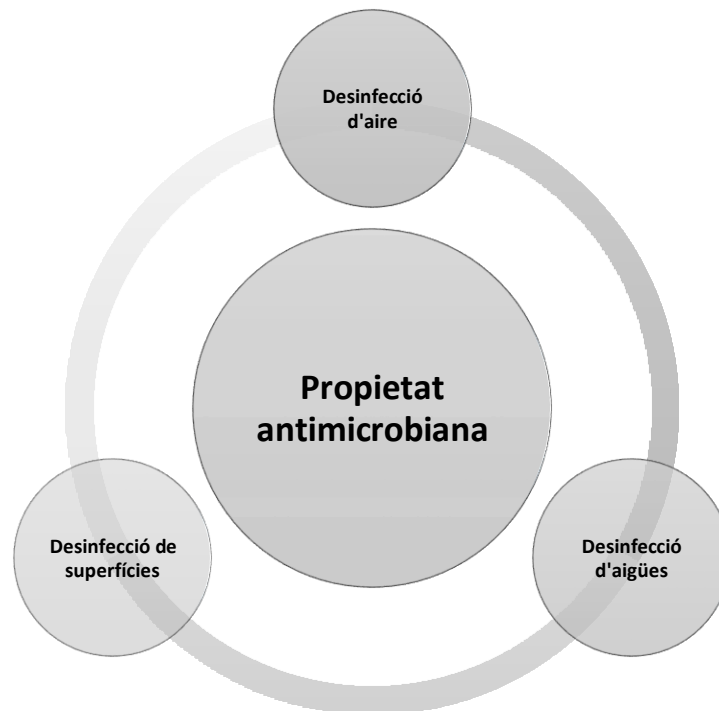
La plata metàl·lica ha estat molt utilitzada des de fa milers d’anys, en aplicacions com la joieria, utensilis, fotografia, etc. Inclús civilitzacions antigues com els grecs ja feien ús de la plata per cuinar i com a agent antimicrobià per mantenir la seguretat de l’aigua, també amb la medicina tradicional.(Chen i Schluesener 2008) En els segles XVII y XVIII s’utilitzava el nitrat de plata pel tractament d’úlceres i la seva activitat antimicrobiana es va establir al s. XIX. No obstant això, després de la introducció als antibiòtics el 1940 l’ús de sals de plata va disminuir.(Liengme et al. 2015) Posteriorment, als anys seixanta l’AgNO₃ era utilitzada pel tractament de cremades entre altres propietats. Les AgNP a més de posseir propietats antimicrobianes també tenen propietats antiinflamatòries, antifúngiques i antivíriques que han permès el creixement de la nanomedicina. («Aplicaciones de Nanopartículas de Plata para combatir el Cáncer de Mama – Journal of BioProcess and Chemical Technology» s.d.)

En els últims anys, les NP de plata dins de les NP metàl·liques són les que mostren major interès de comercialització. El sector de salut és el que més utilitza nanoplata, seguit d’electrodomèstics, aplicacions mèdiques, electrònica i computació.

La nanoplata pot ser utilitzada en forma líquida, així com un col·loide (recobrint i aerosol), en forma líquida (xampú) o de forma sòlida (polímer o suspesa en una barra de sabó). En un sector que la importància de les AgNP no pot ser descuidada, és a la indústria tèxtil, on aquestes són utilitzades en les membranes de filtratge de l’aigua. Aquestes membranes són utilitzades com a barrera protectora contra diversos microbis, bacteris i altres patògens presents a l’aigua.(Haider i Kang 2015) Com ja s’ha explicat anteriorment, l’aplicació més important de les AgNP està basada en la seva naturalesa antimicrobiana, com podem observar a l’Esquema 4. La forma d’acció depèn dels ions Ag⁺, que inhibeixen el creixement bacterià a través de la supressió d’enzims respiratoris i components de transport d’electrons mitjançant la interferència de les funcions de l’ADN. És poc probable que els microorganismes desenvolupin resistència contra la plata, en canvi contra els antibiòtics si, a més, aquesta a petites concentracions no és tòxica pels éssers humans. L’avantatge d’utilitzar aquestes per la impregnació o revestiment de materials és que no existeix alliberació continua de ions plata, i millora la seva eficàcia antimicrobiana. S’ha estudiat que el poder antimicrobià de les NP depèn fortament de la forma que presentin, les petites o triangulars semblen ser més potents, en canvi, les esfèriques encara es consideren

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

les més adients per aplicacions pràctiques, en forma col·loidal o immobilitzades. (Liengme et al. 2015)

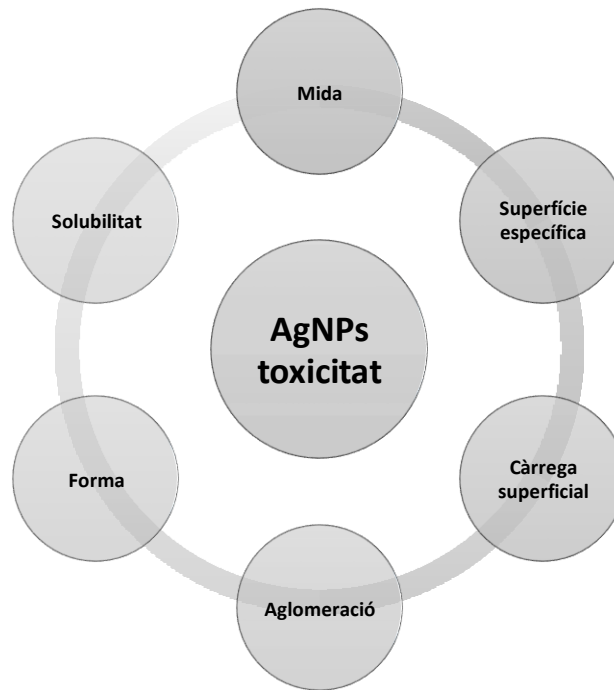


Esquema 4. Principals aplicacions de les NPs de plata, degut a la propietat antimicrobiana.

4.3.5.3. Toxicitat AgNPs

Com ja hem comentat anteriorment, l'exposició de les AgNP en els humans cada vegada és major, ja que aquest nanomaterial es troba en plena expansió pel seu ampli ventall d'aplicacions a causa de les interessants característiques que posseeixen. Tradicionalment s'ha estudiat les implicacions toxicològiques de la plata metàl·lica i s'ha observat que aquesta posseeix una baixa toxicitat per a les cèl·lules dels mamífers, no obstant això, la plata posseeix propietats diferents de les NP, per tant és interessant investigar sobre les implicacions toxicològiques d'aquestes, especialment en el cas del desenvolupament d'aplicacions amb ús diari (Chen i Schluesener 2008; Minerva Sánchez Moreno 2017)

Investigacions realitzades suggereixen que la toxicitat de les AgNPs depenen en gran mesura de les seves propietats físico-químiques.



Esquema 5. Principals factors físico-químics que afecten la toxicitat de les AgNPs.

Els efectes tòxics de l'exposició de les AgNP es troben estrictament relacionats amb la seva mida i com a conseqüència la superfície específica, ja que es tracta de paràmetres inversament proporcionals, quan disminueix la mida de partícula augmenta la superfície específica deixant un major àtoms exposats a la superfície (del Rocío Coutiño, Ávila, i Helguera 2017). Les formes més tòxiques s'ha pogut observar en les AgNP més petites, ja que el fet de deixar un major d'àtoms exposats a la superfície pot fomentar la dissolució dels materials i donar lloc a l'alliberació de ions plata (Ag^+) que presenten una elevada toxicitat. La disminució de l'àrea superficial també influeix en la producció d'espècies reactives d'oxigen (ERO).

L'estabilitat de les AgNP també és un factor que influeix en la toxicitat. Les NP en general tendeixen a formar aglomerats o agregats. Els aglomerats es formen mitjançant enllaços dèbils, així com forces van der Waals, electroestàtiques o de tensió superficial, que es poden dispersar mitjançant mètodes mecànics. Els agregats són grups de partícules fortament enllaçades i la seva dispersió és més complexa que els aglomerats. Aquests dos fenòmens d'agregació pot modificar la seva deposició a l'organisme, ja que segons el seu diàmetre hidrodinàmic les NP es poden dipositar en una zona o en un altre. També modifica la seva toxicitat, ja que la mida de partícula augmenta, per tant la superfície específica també i com a conseqüència la toxicitat disminueix. (Beer et al. 2012; del Rocío Coutiño, Ávila, i Helguera 2017)

Per altra banda també s'ha estudiat que la forma influeix en la toxicitat de les NP. S'ha estudiat que les que presenten forma triangular són més tòxiques que les esfèriques, ja que presenten

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

més cares, la qual cosa permet augmentar la seva reactivitat. Per tant, les que presenten una menor toxicitat són les esfèriques. (Minerva Sánchez Moreno 2017)

La solubilitat en fluids biològics (diferents pH, o presència de sals) és un altre factor d’importància en la toxicitat de les NP. Quan les NP es dissolen perden la seva estructura nanomètrica i per tant, les propietats toxicològiques d’aquestes. Les NP insolubles en els fluids biològics mantindran la seva toxicitat, per la qual cosa seran més perilloses. (Fúnez 2017)

Les propietats àcid base i el potencial redox, defineixen el nivell de càrrega i energia superficial de les NP, això com el comportament reactiu d’aquestes. Estudis realitzats es demostra que hi ha una correlació directa entre la càrrega superficial i la toxicitat de les NP. Es va observar que les AgNP estabilitzades mitjançant citrat amb càrregues superficials negatives, presenten una menor toxicitat que les càrregues positives estabilitzades amb polietilenimina ramificada. (Fúnez 2017; Minerva Sánchez Moreno 2017)

4.3.6. Tècniques fisicoquímiques de caracterització

4.3.6.1. Microscòpia electrònica: anàlisi morfològic

Els microscopis electrònics són una de les tècniques més útils per a la caracterització d’AgNP, ja que ens permet observar forma, mida, textura i la cristal·linitat.

Tant el SEM com el TEM el principi de funcionament es basa en l’acceleració d’un feix d’electrons en el buit cap a la mostra. Seguidament, la interacció entre els electrons i la mostra ens permeten visualitzar una imatge, però fent ús d’un feix d’electrons en comptes de llum visible (microscopi òptic), fet que ens permet obtenir unes resolucions majors, ja que la longitud d’ona dels electrons és molt més petita que la de la llum visible.

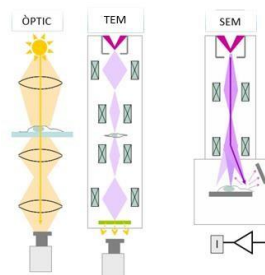


Figura 17. Comparació en la formació de la imatge en un microscopi òptic, microscopi electrònic de transmissió (TEM) i un microscopi electrònic de rastreig (SEM).

SEM

El microscopi SEM, és un tipus de microscopi electrònic útil per observar mostres en volum mitjançant un feix d'electrons focalitzat i molt estret en una superfície rectangular de la mostra desitjada. (Sorrivas, Morales, i Yañez 2014) L'anàlisi de AgNP mitjançant aquesta tècnica ens permet obtenir la forma i mida de les NP, i a través del detector de rajos X, la composició elemental de les NP. (Muryadi 2017; Liengme et al. 2015)

La idea principal en el funcionament d'aquest aparell consisteix en la generació d'un feix d'electrons d'elevada energia i aquests són accelerats en un camp elèctric mitjançant una diferència de potencial. Els electrons accelerats surten de l'emissor i s'enfoquen mitjançant lents electromagnètiques, per tal de reduir la imatge del filament, i que el feix d'electrons que incideix sobre la mostra sigui el més petit possible per tal d'obtenir una millor resolució. Gràcies a les bobines deflectores es pot rastrejar aquest feix d'electrons sobre la mostra, punt per punt.

Quan incideix el feix d'electrons sobre la mostra, interactua amb ella i aquesta generarà electrons anomenats secundaris (SE), retrodispersats (BSE), rajos X i catodoluminescència com a resposta de l'impacte electrònic. Els electrons secundaris proporcionen informació topogràfica de la mostra, i els retrodispersats ens permeten obtenir el coneixement de la composició superficial d'aquesta. (Renau-piqueras i Faura 1965)

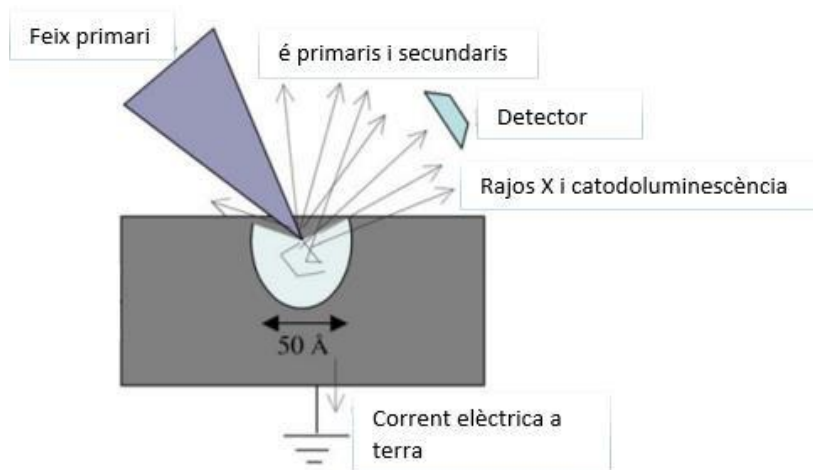


Figura 18. Resposta de la mostra enfront el feix d'electrons.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

La preparació prèvia de la mostra és senzilla, prèviament s'ha de assecat i les mostres han de presentar conductivitat, per això, a vegades és necessari recobrir la mostra amb material conductor. (Minerva Sánchez Moreno 2017)

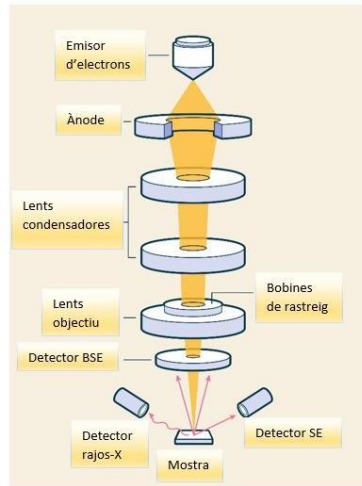


Figura 19. Esquema SEM.

TEM

El microscopi de transmissió electrònic, no divergeix molt el seu funcionament al del SEM, però el senyal que utilitzem per formar la imatge és la que prové dels electrons que han travessat la mostra. Per tal d'obtenir una imatge de qualitat, és necessari que l'energia del feix electrònic incident sigui elevada (80-400 KeV) i reduir al màxim el gruix de la mostra (100-200 Å). (Martin Gago 2003) Un cop els electrons incideixen a la pantalla fluorescent, podem obtenir dos tipus d'imatges: una directa de l'estructura de la mostra estudiada i l'altre del diagrama de difracció produït pels electrons que han travessat. Les imatges de difracció són un conjunt de punts amb simetria cristal·lina.

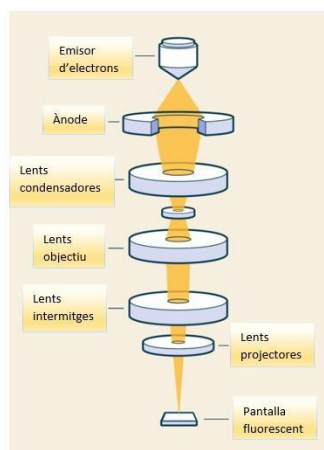


Figura 20. Esquema TEM.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Avantatges i inconvenients SEM i TEM.



SEM

- Feix d'electrons prim i focalitzat.
- Imatge topogràfica i superficial.
- Resolució més baixa.
- Augment fins a $2 \cdot 10^6$.
- 3D.
- Mostres primes i més gruixudes.
- Mostra requereix menys preparació.
- Menys cost econòmic.
- Velocitat més ràpida.
- Fàcil ús.



TEM

- Feix d'electrons ample.
- Imatge mostra l'estructura interna.
- Millor resolució.
- Augment fins a $5 \cdot 10^7$ a vegades.
- 2D.
- Mostres ultrafines.
- Mostra requereix més preparació.
- Més cost econòmic.
- Velocitat més lenta.
- Més complicat, requereix entrenament prèvi.

Figura 21. Comparació de les tècniques: SEM i TEM.

4.3.6.2. DLS: anàlisi estructural

El mètode de dispersió dinàmica de llum (DLS, també coneguda com a espectroscòpia de correlació de fotons o dispersió de llum quasi elàstica) és una tècnica molt utilitzada de mesura per l'anàlisi de la mida de partícules dins el rang nanomètric, ja que permet mesurar partícules de fins a 1 nm de diàmetre. El principi bàsic de l'aparell, consisteix en el fet que la mostra es troba il·luminada amb un raig làser i les fluctuacions de la llum dispersa es detecten en un angle de dispersió θ conegut mitjançant un detector de fotons. (Anton Paar s.d.)



Figura 22. Dynamic light scattering (DLS).

La dispersió de llum dinàmica es basa en el moviment brownià de les partícules disperses en un solvent específic. Quan les partícules es troben en un líquid, es mouen en totes direccions, i

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

col·lisionen entre elles. Sobre les nombroses partícules en suspensió, la llum làser es dispersa en totes les direccions possibles. En seleccionar una direcció les diverses partícules dispersades pels rajos de llum interfereixen entre si donant com a resultat una certa intensitat de dispersió. Les partícules més petites es mouen a velocitats més altes i la intensitat de dispersió es troba subjectada a variacions ràpides, mentre que les més grans es mouen a velocitats més baixes i presenten variacions més lentes.(Stetefeld, Mckenna, i Patel, s.d.)

Coneixent els altres paràmetres que influeixen en el moviment de les partícules, es pot determinar el diàmetre hidrodinàmic mesurant la seva velocitat. Amb la dispersió dinàmica de la llum, la suspensió de la mostra es troba en repòs, per tant, el terme dinàmic no es refereix al moviment de la mostra en el seu conjunt, sinó en el moviment brownià de les partícules. (Bruce J. Berne, s.d.)

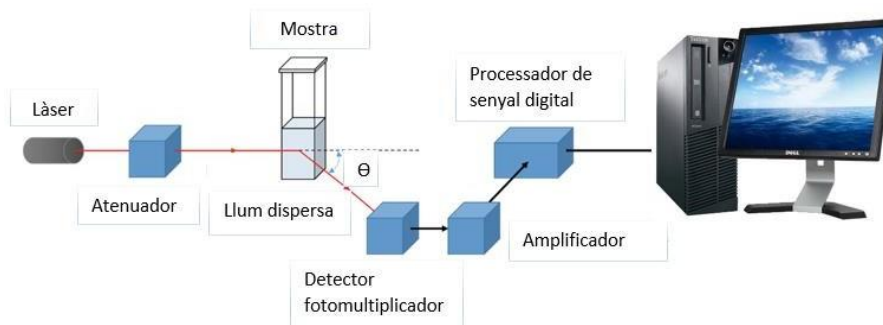


Figura 23. Diagrama de blocs del Dynamic light scattering (DLS).

Seguidament, s’aprofundirà més en l’estudi del Dynamic Light Scattering.

4.3.6.3. Espectroscòpia UV-VIS: propietats òptiques i anàlisi elemental

Mitjançant l’espectrofotometria UV-Vis, és possible detectar l’absorbància de determinats elements cromòfors (conjunt d’àtoms d’una molècula responsable del seu color) dins el rang de longitud d’ona UV (190 a 400 nm) fins a l’espectre visible (400 a 700 nm). Aquesta tècnica es basa en la capacitat de les molècules en solució d’absorbir la radiació incident, de forma total o parcial.(Camelino et al. 2018)

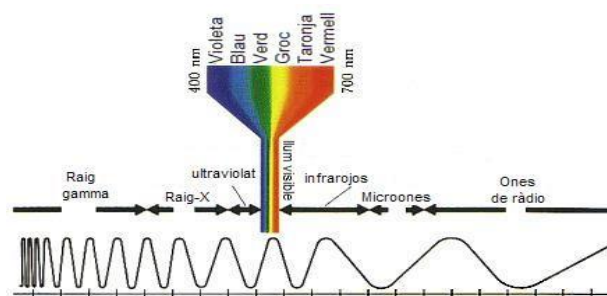


Figura 24. Espectre electromagnètic.

L'espectrofotòmetre consta d'una font de llum (bombeta) que produeix una llum blanca. Aquesta llum blanca travessa una reixeta que selecciona un raig el qual conté totes les freqüències emeses. Aquest raig passa a través d'un prisma de vidre que descompon la llum blanca a les seves diferents freqüències, del vermell (700 nm) al violeta (400 nm). Seguidament, el feix travessa una segona reixeta la qual selecciona una de les freqüències (llum monocromàtica) que incidirà sobre la cubeta que conté la mostra. («Esquema de un espectrofotómetro | Química Orgánica» s.d.)

El raig monocromàtic que travessa la mostra, incideix sobre el sistema detector que rep la radiació reflectida o transmesa i genera un conjunt de senyals que, seguidament, es transmet a l'ordinador per a la seva anàlisi i presentació. L'ordinador es troba connectat amb diferents components de l'espectrofotòmetre per tal de controlar l'operació de manera automàtica. (Rioja 2012)

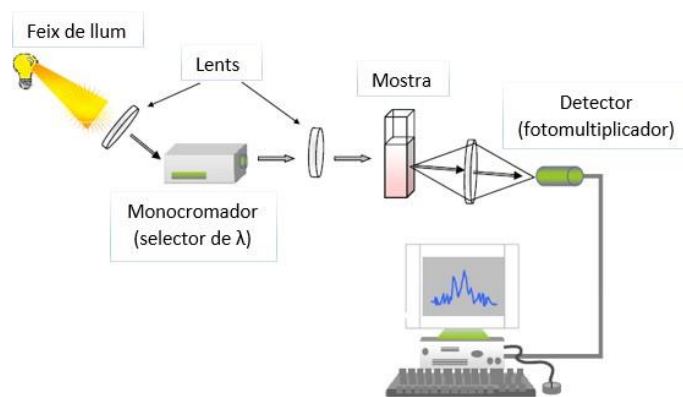


Figura 25. Esquema espectrofotòmetre UV-Vis.

L'espectroscòpia d'absorció de llum UV-Vis, es tracta d'una de les tècniques més utilitzades per a la caracterització primària de les NP sintetitzades, a més, també s'utilitza per controlar la síntesi i estabilitat de les d'aquestes. Les NP presenten propietats òptiques estretament relacionades amb la mida, forma, concentració, estat d'agregació i índex de refracció, i això permet una interacció amb les longituds d'ona específiques de la llum. (Ronson 2012) L'aparició d'un pic d'absorció pròxim als 400-450 nm és un indicatiu de la presència de AgNP. La posició i la forma del pic d'absorció depenen principalment de factors com la mida, forma i la polidispersitat de les nanopartícules. El pic d'absorció tendeix a desplaçar-se cap a longituds d'ona majors, a mesura que la mida de partícula augmenta. A més, l'agregació de les NP provoca una disminució de la intensitat de pic. (Mendez 2009)

En les AgNPs, la banda de conducció i de valència es troben pròximes, cosa la qual permet la llibertat de moviment dels electrons. Aquests electrons que es troben lliures, donen lloc a una

ressonància de plasmó superficial (SPR), que es produeix a causa de l’oscil·lació dels electrons de les nanopartícules de plata. Quan la freqüència del camp electromagnètic coincideix amb el moviment dels electrons, es produeix una forta absorció, i com a conseqüència es produeix un canvi de color. Els espectres d’absorció obtinguts es troben a la banda de SPR. (Minerva Sánchez Moreno 2017)

4.4. DYNAMIC LIGHT SCATTERING (DLS)

El model de DLS que es farà ús, és el Zetasizer. Com ja s’ha mencionat anteriorment, el DLS ens permet mesurar dues característiques de partícules o molècules en un medi dispersant en estat líquid. Aquests paràmetres que ens permet estudiar són la mida de partícula (de 0,3 nm a 0,5 µm) i el pes molecular (de 380 Da a 20 MDa), els quals es poden mesurar en un ampli ventall de concentracions. Aquest aparell presenta un control exhaustiu de la temperatura necessari per obtenir mesures reproduïbles, repetitives i precises. El paràmetre de la temperatura és molt important tenir-ho controlat, ja que ens podria alterar el moviment de les partícules, i no ens donaria resultats fiables a cada mesura. (Instruments 2008)

4.4.1. Taxa de recompte (count rate)

La taxa de comptatge en el DLS, fa referència al recompte de fotons que detecta l’aparell que normalment s’expressa per segon. Aquesta dada resulta útil per tal de determinar la qualitat de la mostra, controlant així la seva estabilitat en el temps. També es fa ús del “count rate” per tal d’establir els paràmetres alhora de la lectura, per exemple, la configuració de l’atenuador i la duració de l’anàlisi. («Comprendiendo y desafiando los límites de la técnica DLS – guíalab» s.d.) En el DLS es pot fer ús d’una gamma diferent d’atenuadors que normalment automàticament, el sistema seleccionarà el nivell d’atenuació per tal d’obtenir una taxa de recompte mitja dins del rang òptim de 200-500 Kcps. Entre 200 i 500 Kcps, vol dir que el detector recollirà de forma òptima entre 200.000 fotons/seg i 500.000 fotons/seg. («Tasa de recuento derivado - intensidad de dispersión media - Zetasizer» s.d.) Si no selecciona correctament la taxa de recompte, s’han de seguir una sèrie de recomanacions:

- Si la taxa de recompte és baixa: primer de tot observar que l’atenuador estigui correctament en automàtic. També ens pot estar indicant que la concentració de la mostra és massa baixa o presenta massa coloració o bé que no presenta estabilitat durant la mesura. (Instruments 2008)
- Si la taxa de recompte és alta: com en el cas de si es troba per sota del límit, observar que l’atenuador es trobi ajustat en automàtic. També ens pot indicar presència de

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

partícules grans, agregats o pols o bé aquesta no presenta estabilitat durant la mesura. (Instruments 2008)

Per tant, podem dir que la taxa de recompte és útil, ja que ens permet controlar la qualitat de la mostra.

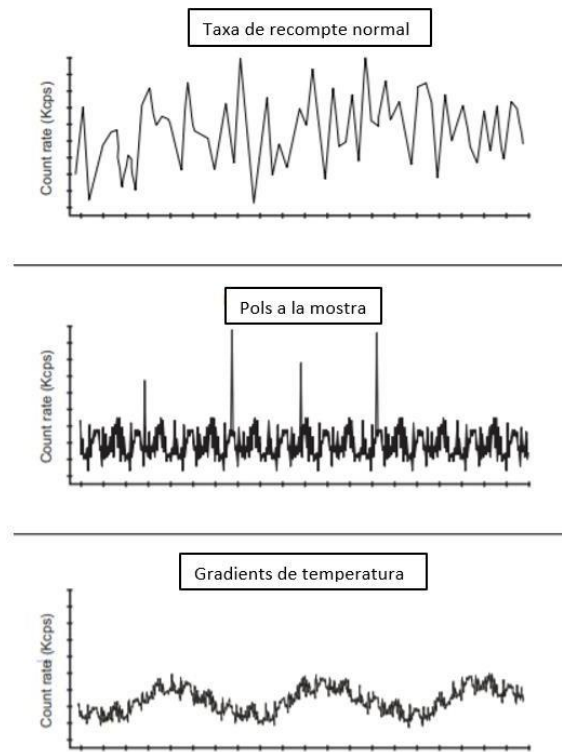


Figura 26. Possibles "count rate" en l'anàlisi d'una mostra, i el seu significat.

La primera gràfica és una taxa de recompte normal. La segona està detectant alguna interferència com agregats o pols, si això succeeix la mesura es realitzarà de totes formes amb la pols present i en el càlcul final serà eliminar mitjançant un algoritme de filtració, a no ser que totes les mostres presentin pics de contaminants. A l'última gràfica, es pot observar una fluctuació constant de la senyal, això està indicant que la mostra presenta gradients de temperatura, per tant es requerirà més temps fins que s'equilibri la temperatura.

4.4.2. Variacions en la intensitat

El dynamic light scattering, presenta un làser que travessa la mostra i aquest feix de llum es troba dispersat en totes direccions degut a les partícules que es troben suspeses a la solució. Enfront del feix trobem una pantalla i detectarà la intensitat del feix que aquesta intensitat variarà a causa del moviment brownià de les partícules. Una característica important del

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

moviment brownià pel DLS és que les partícules petites es mouen més ràpidament, en canvi les grans presenten un moviment més lent. (Instruments 2008)

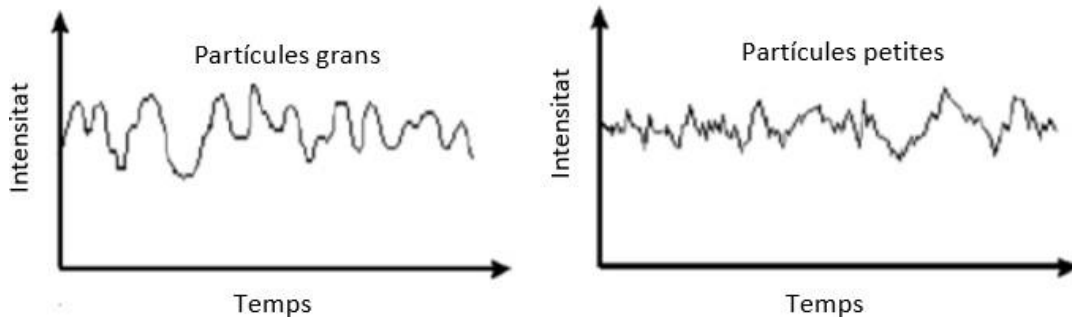


Figura 27. Variació de la intensitat en funció del temps, segons la mida de partícula.

Aquestes fluctuacions són el resultat del moviment brownià de les partícules i es pot relacionar amb el coeficient de difusió i la mida. La relació entre la mida d’una partícula i la seva velocitat es troba definida per l’equació de Stokes-Einstein.

Equació 3. Stokes-Einstein.

$$R = \frac{K_B T}{6\pi\eta D}$$

On K_B és la constant de Boltzmann, T la temperatura, la viscositat del medi dispersant, R el radi hidràulic i D el coeficient de difusió. («Instrumentos LS | Introducción» s.d.) El sistema Zetasizer calcula el coeficient de difusió a través de la funció de correlació d’intensitat normalitzada, i d’aquesta manera ja es pot conèixer el radi. («Instrumentos LS | Teoría» s.d.) Quan un medi líquid mou una partícula dispersa, normalment s’adhereix una capa elèctrica dipolar a la superfície. Aquesta capa influeix en el moviment de les partícules i en el DLS la mesura que proporciona és el diàmetre hidrodinàmic d’aquestes, per això ha de ser de major diàmetre que la mateixa partícula en sec (SEM). («Diámetro hidrodinámico – fritsch.de» s.d.)

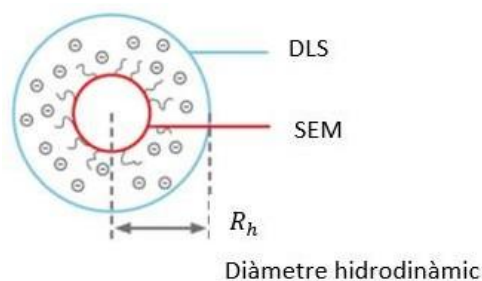


Figura 28. Diàmetre mesura amb DLS vs SEM.

4.4.3. Interpretació correlograma i funció de correlació.

El DLS com s'ha mencionat anteriorment, mesura la intensitat de la dispersió i a partir d'això calcula la mida de les partícules dins de la mostra. Aquest càlcul es realitza gràcies a un component present a l'interior de l'aparell anomenat correlador digital. Un correlador bàsicament s'encarrega de mesurar el grau de similitud entre dos senyals al llarg d'un període de temps, la mostra és comparada amb el patró. Per aquest fet, la correlació entre el patró i la mostra es redueix amb el temps. (Instruments 2008)

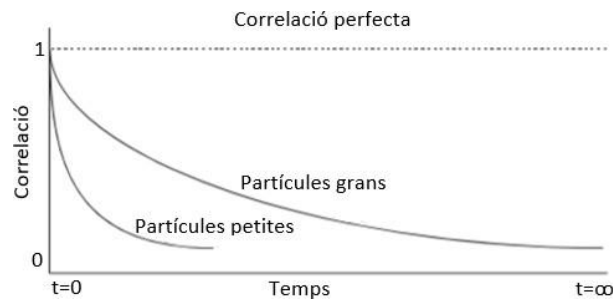


Figura 29. Correlograma (línia base) de partícules grans i petites.

El correlograma dóna molta informació sobre la mostra. Si la mostra comença a decaure significativament, està indicant la mida mitjana de la mostra. Com més inclinada és aquesta pendent, més monodispersa és la mostra, per tant, com més extensa és, major és la polidispersitat de la mostra.

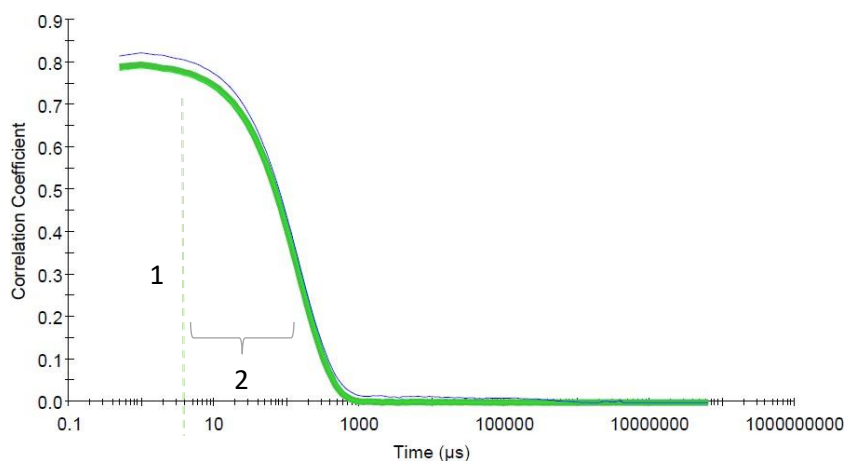


Figura 30. Interpretació correlograma.

El temps en el qual el senyal de la funció de correlació comença a decaure (1) proporciona la informació del diàmetre mitjà de la partícula. L'angle de caiguda (2), dóna la informació sobre la polidispersitat de la distribució, com més gran sigui aquest, més polidispersa serà la mostra.

La funció de correlació ajuda a l'usuari a interpretar qualsevol problema amb la mostra.

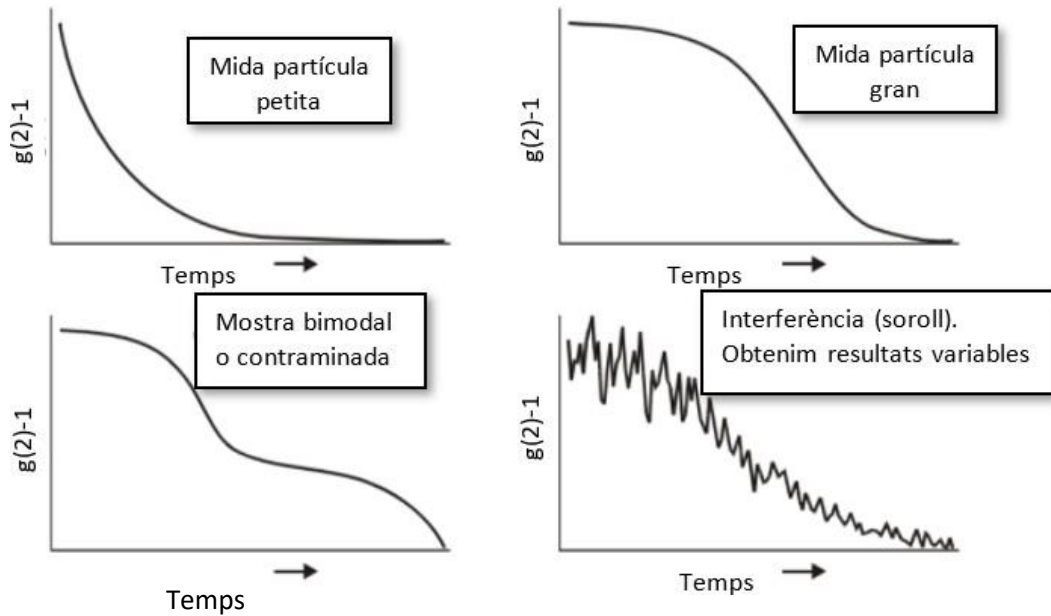


Figura 31. Possibles funcions de correlació, i interpretació d'aquestes. (modificat de (Instruments 2008))

4.4.4. Distribució de intensitat, volum i nombre.

Per tal d’entendre la diferència entre les distribucions d’intensitat, volum i nombre considerarem dues poblacions de partícules esfèriques. Estimarem una mostra que conté partícules esfèriques de 5 nm i l’altre de 50 nm, però amb el mateix nombre de partícules. Per tant obtindrem dos pics en la distribució de nombre de la mateixa mida (1:1) com podem observar a la Figura 32. Seguidament, a la distribució de volum s’observa que l’àrea del pic per les partícules de 50 nm és 1000 vegades més gran que les de 5. Això com que el volum d’una partícula de 50 nm és 1000 vegades major ($V_e = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$). L’últim gràfic mostra el resultat de la distribució d’intensitat, en aquest cas les NP presenten una relació de (1:1000000) això pel fet que les partícules grans dispersen molta més llum que les petites, i per l’aproximació de Rayleigh la intensitat de la dispersió d’una partícula és proporcional a la sisena potència del seu diàmetre. (Instruments 2008; Martinez 2019; Malvern i Instruments 2011)

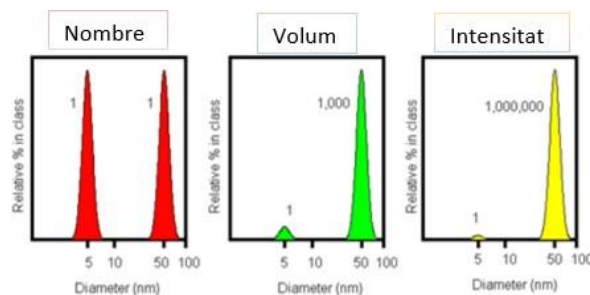


Figura 32. Distribució de nombre, volum i intensitat (modificat de (Malvern i Instruments 2011))

El resultat principal que s’obté en una anàlisi del DLS és la distribució d’intensitat de la mida de partícula. La distribució d’intensitat s’obté d’acord a la intensitat de la dispersió de cada fracció o família de partícules. No obstant això, aquesta distribució pot ser una mica confosa, ja que una petita quantitat d’agregats o aglomeració o presència de partícules més grans pot dominar la distribució. Però, aquesta distribució es pot utilitzar com a detector sensible de presència de material de gran diàmetre.

La distribució de volum i de nombre, s’obtenen a partir de la distribució d’intensitat mitjançant la teoria de Mie. Tanmateix, en realitzar aquesta conversió es realitza suposant que totes les partícules són esfèriques, homogènies i no es considera error en la distribució d’intensitat. Per aquest motiu, les distribucions de volum i nombre s’utilitzen amb la finalitat comparativa, o per estimar proporcions relatives. («Comprendiendo y desafiando los límites de la técnica DLS – guíalab» s.d.)

4.4.5. Resultats obtinguts en la mesura

En aquest apartat, s’estudiaran els resultats que s’obtenen en una mesura. Aquests valors poden estar basats en la intensitat, el volum o el número segons què convingui. La secció de resultats dóna tres informacions principalment: (Instruments 2008)

4.4.5.1. Z-average (mida mitjana de Z) i pic (peak)

En el DLS el “Z-average” també anomenat com a mitjana de cumulant és el paràmetre més important, ja que és el nombre més estable produït per aquesta tècnica. Aquest és el paràmetre que s’ha de donar com a resultat d’una mostra amb finalitat de control de qualitat, ja que es troba definit a la norma ISO 22412. La mida mitjana Z només es podrà comparar amb altres tècniques si la mostra és monomodal (presenta un sol pic), esfèrica, monodispersa (sense amplitud de la distribució) i es prepari amb el dispersant correcte. En qualsevol altre cas, aquest paràmetre només es pot utilitzar per comparar els resultats amb mostres mesurades en el mateix dispersant i la mateixa tècnica. Aquesta mida mitjana s’obté a partir de la distribució d’intensitat i no de la distribució de massa o volum. («Comprendiendo y desafiando los límites de la técnica DLS – guíalab» s.d.). Per altra banda, el pic del càlcul realitzat pel DLS mostra la mida i el percentatge per intensitat, volum o nombre i pot donar com a resultat fins a tres pics. (Instruments 2008)

Perquè els dos no són els mateixos números, si tenen la mateixa tendència?

Per a una mostra perfectament monodispersa, els dos resultats haurien de ser iguals. No obstant això, en aplicacions reals fins i tot per a mostres completament monodisperses, probablement

aquest no sigui el cas i hi haurà petites diferències. Per a mostres polidisperses, els dos no poden ser iguals, ja que el z-average seguirà sent un número, mentre que la distribució mostrarà dos o més pics. Les possibles explicacions són:(«Media global acumulada promedio Z o tamaño de pico. ¿Qué es mejor en DLS?» s.d.)

- Mitjana Z < mida de pic: emfatitza el decreixement a la part més petita de la distribució de partícules. Si hi ha un pic addicional en una mida petita, pot ser degut a additius o components de tampó, anomenat pic de solvent.
- Mitjana Z = mida de pic: mostra ideal, molt probablement es tracta d’una mostra monodispersa. No obstant això, no es pot descartar el fet que es tracti d’una mostra altament polidispersa on un dels pics coincideix amb la mitjana.
- Mitjana Z > mida de pic: la distribució mostra un component petit i un gran, i la mitjana de cumulants entre els dos es troba en un punt entremig. També es podria donar el cas que no es pugui visualitzar a la gràfica que hi hagi un pic més gran o més petit perquè es trobi fora del rang de mesura de l’aparell.

4.4.5.2. Índex de polidispersitat (Pdl)

L’índex de polidispersitat és un número que es calcula a partir de 2 paràmetres que s’ajusten a les dades de correlació. És un número adimensional, i s’escala de tal manera que els valors inferiors a 0,05 normalment no és veuen, excepte amb patrons altament monodispersos. Els valors superiors a 0,7 indiquen que la mostra posseeix una distribució de partícules molt ampla, i probablement no és apte per aquesta tècnica. («Comprendiendo y desafiando los límites de la técnica DLS – guíalab» s.d.) Els algorismes utilitzats per al càlcul d’aquests paràmetres es troben definits a l’ISO 13321:1996 E.(Instruments 2008)

4.4.5.3. Intercepta

La intercepta o intersecció és l’amplitud de la funció de correlació a t=0 s. Per tal d’obtenir una bona mesura, el valor s’ha de trobar entre 0,85 i 0,95. S’obtenen valors inferiors per a mesures de mostres polidisperses o en mostres tèrboles. Els valors superiors a 1 es produeixen en mostres contaminades amb pols.(Instruments 2008) Per tant, aquest valor resulta útil per tal d’avaluar la qualitat de les dades.

En resum, l’anàlisi de cumulants, permet obtenir una bona descripció de la mida de partícula que resulta comparable amb altres mètodes d’anàlisi per a mostres esfèriques i monomodals, és a dir, amb un índex de polidispersitat inferior a 0,1. Per a mostres amb una amplitud lleugerament grans, el “z-average” i la polidispersitat (0,1-0,5) donaran valors que es poden

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

utilitzar com a finalitats comparatives. Per a distribucions més amples, en les que l'índex de polidispersitat superi el 0,5, no s'obtindrà una mesura fiable. (Instruments 2008)

5. MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

En aquest apartat, es descriuran els materials i mètodes utilitzats per l'obtenció i caracterització de les nanopartícules de plata. La part experimental del treball de final de grau s'han dut a terme a l'Escola Politècnica Superior (EPS), a les instal·lacions del grup de recerca de metalls i medi ambient.

5.1. REACTIUS

1. Nitrat de plata (AgNO_3) solució preparada 0.1 M, de Carlo Erba Reagents. Es prepara una dilució 25:100 per tal d'obtenir una solució de concentració 25mM.
2. Citrat de sodi o SC ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) per a anàlisi, subministrat per l'empresa Scharlab.
3. Aigua Mili-Q ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega$), utilitzada en la preparació de totes les dilucions i per esbandir el material de vidre del laboratori.
4. Àcid tànnic o TA ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) per a anàlisi, subministrat per l'empresa Scharlab.



Imatge 1. Reactius utilitzats per a l'elaboració experimental: AgNO_3 , SC, TA, Milli-Q.

5.2. MATERIAL I EQUIPS

5.2.1. Material

El material de vidre utilitzat ha estat rentat amb sabó i esbandit tres vegades amb aigua Milli-q prèviament a la seva utilització.

1. Flascó de plàstic (1L), per a la dipositar l'aigua Milli-Q.
2. Cubetes d'un sol ús pel DLS marca Sarstedt.
3. Cubeta de quars per l'espectrofotòmetre marca HèllmaAnalytics.
4. Vas de precipitats (250 mL) marca Vidrafoc.
5. Embut pesasubstàncies marca Vidrafoc.
6. Espàtula marca Scharlab.
7. Matrassos aforats de 100 i 50 mL marca Vidrafoc.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

8. Filtres per a xeringa 0,2 µm.
9. Xeringues de 1mL marca ICO (plus3).
10. Pipeta automàtica marca Rainin Smartstand.
11. Puntetes per a la pipeta automàtica
12. Pipeta doble aforada de 25 mL marca Proton.
13. Tubs de centrífuga Sorvall marca Sigma Aldrich.
14. Tubs centrífuga Universal marca Sigma Aldrich.
15. Agitador magnètic marca Fisher Scientific.
16. Condensador de vidre marca Sigma Aldrich.
17. Baló de fons rodó de vide (250 mL) marca Vidrafoc.
18. Baló de fons pla de vidre (250 mL) marca Vidrafoc.

5.2.2. Equips

1. Dynamic Light Scattering (DLS) ZEN3600 marca Malvern.
2. Espectrofotòmetre UV-Vis UVmini-1240 marca Shimadzu.
3. SEM Microscopi Electrònic de Rastreig marca Zeiss, dels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG.
4. Centrífuga UNIVERSAL 320 marca Hettich.
5. Centrífuga Sorvall RC 5C plus marca Fisher Scientific.
6. Manta calefactora Fibromac marca Selecta.
7. Placa calefactora + agitador Agimnatic-N marca Selecta.
8. Bany d’ultrasons marca Selecta.
9. MILLIPORE ZMQP60001 Milli-Q 120V-AC marca Academic.



Imatge 2. Equips utilitzats per a la caracterització de AgNP: DLS, UV-Vis, SEM.



Imatge 3. Centrífuga (2380g) , centrífuga (15000g), manta calefactors, placa calefactors + agitació, bany d'ultrasons i dispensador d'aigua Milli-Q.

5.3. MÈTODES

El mètode més utilitzat per l'obtenció d'AgNP és el mètode de reducció química, és àmpliament utilitzada per a l'obtenció de suspensions col·loïdals, tant en dissolvents orgànics com aquosos, fent ús de diferents tipus d'agents reductors, estabilitzants i medis.

En el mètode seguit per aquest projecte s'ha fet ús d'AgNO₃ (0,1M), que actua com a agent oxidant, ja que els ions Ag⁺ es redueixen formant àtoms d'Ag⁰. També s'utilitzarà el citrat de sodi que actua com a agent estabilitzant i reductor, i l'àcid tànnic que actuarà també com a reductor.

La metodologia general de fabricació es descriu a continuació a la *Figura 33* així com les modificacions que s'han estudiat.

Abans, es realitzen els següents càlculs per tal de conèixer els grams de SC i TA necessaris per ser pesats a la balança analítica.

Equació 4. Pes de SC per aconseguir una concentració 5mM.

$$5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{249,1 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 0,147 \text{ g SC}$$

Equació 5. . Pes de SC per aconseguir una concentració 0.1mM.

$$0,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1701,22 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 0,017 \text{ g TA}$$

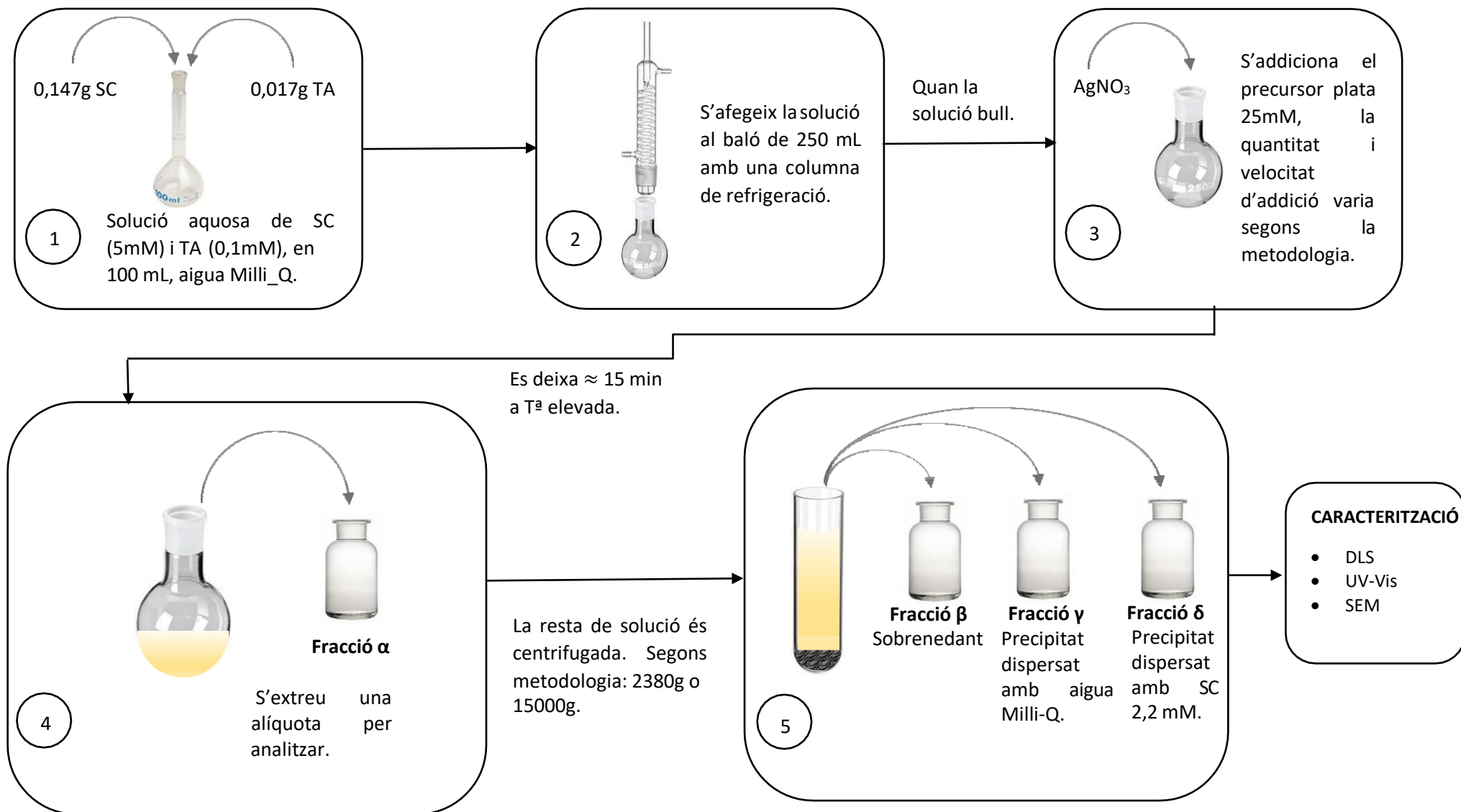


Figura 33. Metodologia general fabricació AgNP.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

5.3.1. Fabricació AgNP: mètode bàsic.

Primerament, es va seguir la metodologia 1 per tal de determinar l'error que poden induir a la mesura les cubetes en el DLS.

Per començar, es procedeix a la preparació en 100 mL d'una solució aquosa de citrat de sodi (SC) 5 mM i àcid tànnic (TA) 0,1 mM, com es mostra a *Figura 34*.

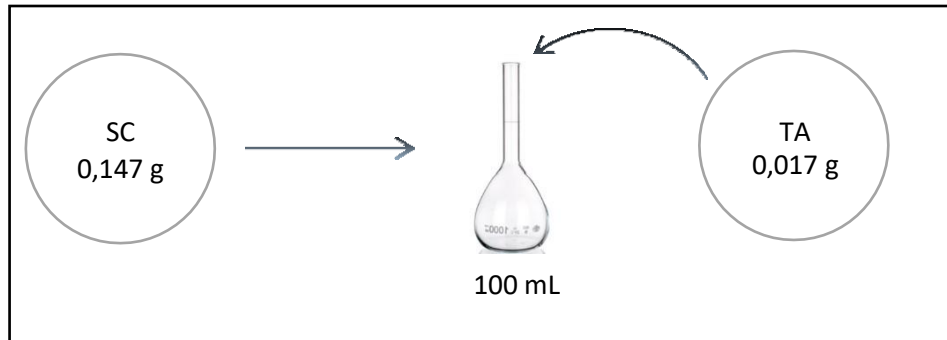


Figura 34. Preparació solució aquosa SC (5mM) i TA (0,1mM).

Un cop preparada la mostra de SC i TA, s'escalfa en un manta calefactora dins d'un baló de fons rodó de 250 mL i s'escalfa en una manta calefactora, com es pot observar a la *Imatge 4*, durant 15 min. També es fa ús d'un condensador per tal d'evitar l'evaporació del dissolvent.



Imatge 4. Muntatge experimental.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Seguidament, es mostren de manera esquemàtica els passos que s’han dut a terme per a la realització d’aquesta metodologia.

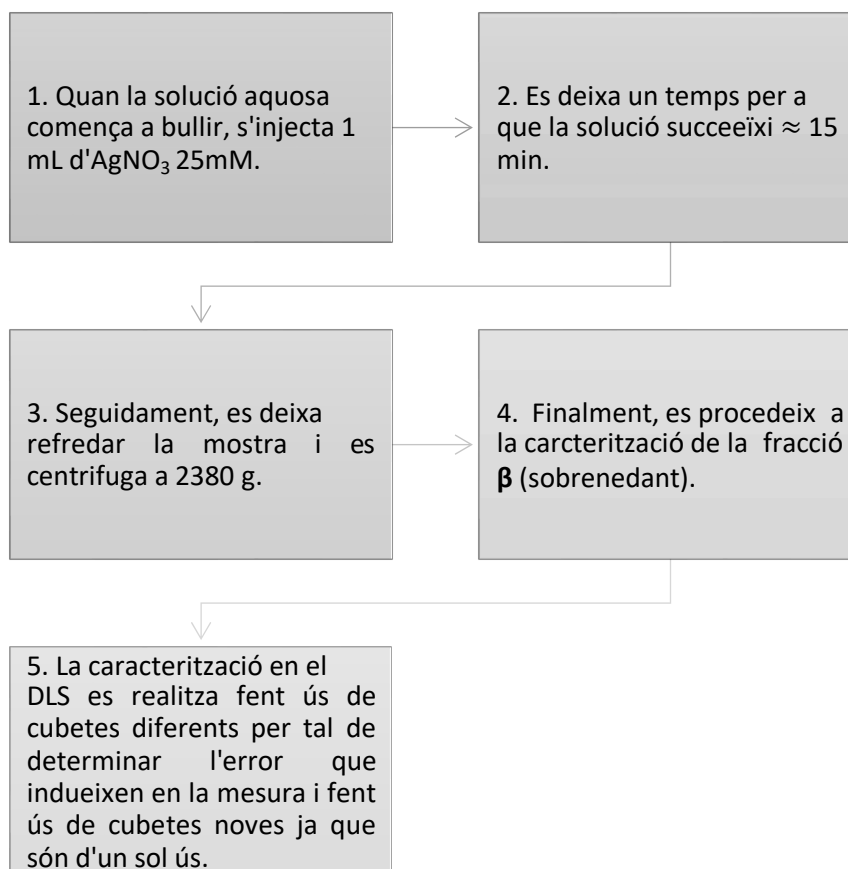


Figura 35. Mètode bàsic per a la fabricació AgNP.

5.3.2. Fabricació AgNP, mètode modificat: Addició Ag ràpid, lent i molt lent.

Es va dur a terme el mateix mètode de fabricació que a la *Fabricació AgNP: mètode bàsic.*, modificant la forma d’addició de plata.

Taula 1. Modificacions en el mètode d’addició d’Ag.

Velocitat d’addició de AgNO ₃	Concentració AgNO ₃ (mM)	Quantitat AgNO ₃
Ràpida	25 mM	1000 µL
Lenta	25 mM	1000 µL (10 alíquotes de 100 µL)
Molt lenta	5 mM	5000 µL (10 alíquotes de 500 µL)

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

En aquest mètode es van realitzar 3 síntesis diferents de fabricació de AgNP (ràpida, lenta i molt lenta), i 4 repeticions de cadascuna per tal de tenir suficients dades com per realitzar un estudi estadístic. Aquest estudi estadístic ens permetrà conèixer les diferències significatives entre les 3 síntesis i també entre les 4 fases (α , β , γ i δ).

Un cop obtingudes les NP, es procedeix a la caracterització en el DLS. També, es va comprovar l’estabilitat d’aquestes en el temps, i l’efecte en la utilització del ultrasons prèviament a la caracterització.

5.3.3. Fabricació AgNP, mètode de creixement.

Aquest mètode de fabricació consisteix en el creixement de les AgNP i està basat en el mètode de Bastús et al. 2014. Es tracta d’un mètode seqüencial, on es repeteix tot el procediment sobre l’anterior fase de creixement, obtenint AgNPs de major mida.

Primer de tot es procedeix a la preparació de la solució llavor, que es tracta d’una solució aquosa amb SC 5 mM i TA 0,1 mM. Es fa servir mètode basic amb les variacions següents:

- S’utilitza una placa calefactora amb agitador magnètic en comptes d’una manta calefactora.
- Baló de fons pla en comptes de fons rodó, per tenir millor contacte amb la placa.



Imatge 5. Muntatge experimental, creixement AgNP.

Quan la solució comença a bullir, se li afegeix AgNO_3 5 mM, 500 μL pel mètode d’addició molt lent (10 aliquotes de 50 μL) i deixem que la solució reaccioni durant 15 min. Quan ha transcorregut aquest temps, agafem una mostra (α) per a la seva posterior caracterització i

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

extraiem de la solució llavor 25 mL enrassats amb aigua Milli-Q a 50 mL. S’introdueixen els 50 mL dins del baló i s’afegeixen 500 µL de SC (25mM, Equació 6), 1500 µL de TA (2,5mM, Equació 7) i 750 µL de nitrat de plata (10 alíquotes de 75 µL) i finalment es deixa reaccionar ≈ 30 min.

Equació 6. Preparació de SC 25 mM en 100 mL d’ó. Escriba aquí la ecuación.

$$25 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{249,1\text{g}}{1 \text{ mol}} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 0,735 \text{ g SC}$$

Equació 7. Preparació de TA 2,5 mM en 100 mL d’ó.

$$2,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{1701,22 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 0,425 \text{ g TA}$$

Es procedeix de la mateixa manera en les següents fases de creixement variant el precursor plata.

Taula 2. Esquema metodologia creixement AgNP.

Fase de creixement	AgNO ₃	SC	TA
1	5mM, 500 µL (10 alíquotes 50 µL)	Solució aquosa, 5 mM SC i 0,1 mM TA	
2	5mM, 750 µL (10 alíquotes 75 µL)	25 mM, 500 µL	2,5 mM, 1500 µL
3	5mM, 1000 µL (10 alíquotes 100 µL)	25 mM, 500 µL	2,5 mM, 1500 µL
4	5mM, 1250 µL (10 alíquotes 125 µL)	25 mM, 500 µL	2,5 mM, 1500 µL
5	5mM, 1500 µL (10 alíquotes 150 µL)	25 mM, 500 µL	2,5 mM, 1500 µL
6	5mM, 1750 µL (10 alíquotes 175 µL)	25 mM, 500 µL	2,5 mM, 1500 µL

Un cop obtingudes les sis fases de creixement, ja es pot procedir a la caracterització d’aquestes. Per una banda, es caracteritzen amb el DLS i l’espectrofotòmetre UV-VIS la fracció α, les tres repeticions per comparar les dues tècniques. També, aquesta mateixa fracció les fases de creixement 1, 3 i 6 s’analitzen en el SEM. Per altra banda, es centrifuguen les mostres obtingudes a 2380 g i a 15000 g per tal d’observar les diferències en la caracterització (DLS) de les mostres (β, γ i δ) segons la força aplicada en la centrifugació. Finalment, es determina en l’espectrofotòmetre la fase δ (precipitat redispersat amb SC), per tal d’observar si l’absència d’àcid tànnic interfereix en la mesura. El procediment experimental del creixement de AgNP, s’ha realitzat per triplicat.

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

6.1. BLANC

Per començar, es va dur a terme la determinació en el DLS d’aigua Milli-Q. En un primer moment es pot pensar que com l’aigua no presenta NP, no s’hauria de detectar cap pic en l’anàlisi, però com podem observar a la *Taula 3* això no succeeix en tots els casos.

Taula 3. Resultats z-Average i Pk 1, 2 i 3 amb DLS mostra d’aigua Milli-Q.

	Z-Ave Ø (nm)	Pk 1	Pk 2	Pk 3	Quality report
1	0,00	0,00	0,00	0,00	Bad
2	903,27	414,20	3202,30	0,00	Bad
3	795,70	289,30	3169,60	0,00	Bad
4	956,60	141,43	22,18	0,00	Bad
5	469,07	444,30	4860,60	0,00	Bad
6	192,53	236,73	297,77	3340,00	Bad
Mitjana	552,86	254,33	1925,41	556,67	
SD	396,81	167,70	2086,74	1363,55	
RSD (%)	71,77	65,94	108,38	244,95	

Un cop analitzades les mostres d'aigua mili-Q 6 vegades, amb 6 cubetes diferents s'han obtingut els resultats de la taula anterior. Com bé es mostra, no presenta resultats fiables ja que la reproductibilitat de les lectures és nul·la. Per una banda es pot observar que en el primer anàlisi s'ha obtingut un error de càlcul a l'aparell perquè no ha detectat cap tipus de partícula que es trobi dins del rang de mesura que aquest presenta. En les 5 mostres següents analitzades si que s'han detectat partícules, però aquestes presenten una mitjana de diàmetre de partícula bastant gran. En la mostra 4 i 5, només s'ha detectat un pic i veiem que el pic és més petit que el Z-Ave en els dos casos. Aquest fet, ens està dient que la mostra presenta agregats molt grans, pols o bé hi ha tant poca quantitat que l'aparell no els detecta amb fiabilitat.

En aquest cas ja sabem que l'aigua Milli-Q no ha de contenir NP, per tant la lectura del DLS ens proporciona els resultats esperats. No obstant, si fos el cas d'una mostra en presència de NP, s'haurien de dur a terme una sèrie de modificacions que ens ofereix com a recomanació l'aparell:

1. Si la mostra és molt polidispersa, no es considera una mostra apte per ser analitzada mitjançant aquesta tècnica.
2. Si fos el cas que la mostra presenta massa coloració, s'hauria de diluir.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

3. Modificar l’índex de l’atenuador o la posició de medició perquè són correctes. No obstant això, el software presenta aquestes variables en ajust automàtic.

6.2. DETERMINACIÓ DE L’ERROR EN LES CUBETES.

En aquest apartat, es determinarà l’efecte de les cubetes en la mesura. Seguidament, es fabricaran nanopartícules de plata mitjançant el mètode Bastús i s’analitzarà una mostra amb l’objectiu de determinar l’error que ens pot induir en el resultat les cubetes.

L’objectiu principal serà determinar l’efecte de realitzar mesures amb la tècnica DLS fent ús de diferents cubetes, noves i sense neteja prèvia. La fabricació de AgNP s’ha realitzat en base a *la Fabricació AgNP: mètode bàsic*. procedint a la determinació de la fracció β (sobrenedant). Els resultats obtinguts de mesurar una mateixa mostra en 6 cubetes diferents es mostren a la següent taula.

Taula 4. Resultats DLS AgNP.

	Z-Ave ϕ (nm)	Pk 1	Pk 2	Pk 3	Pk 1 (%) area	Pk 2 (%) area	Quality report
1	31,37	50,35	9184,60	0,00	86,30	13,70	Good
2	31,20	51,30	9069,50	0,00	90,60	9,40	Good
3	31,90	52,53	8875,00	0,00	86,46	13,54	Good
4	31,73	54,06	8598,00	0,00	86,30	13,70	Good
5	31,42	53,41	10021,00	0,00	88,83	11,17	Good
6	31,28	51,60	7823,30	0,00	88,20	11,80	Good
Mitjana	31,48	52,21	8928,57	0,00	87,78	12,22	
SD	0,27	1,39	659,87	0,00	1,75	1,75	
RSD (%)	0,86	2,50	7,39	0,00	2,00	2,00	

La desviació estàndard es tracta de la mesura de dispersió més comú, que indica que tant estan disperses les dades obtingudes respecte la mitjana, per tant, com major sigui aquest valor, major serà la dispersió de les dades. Observant a la *Taula 4* el valor tant petit obtingut de desviació estàndard podem dir que el resultat de l’anàlisi amb el DLS presenta una bona reproductibilitat.

Podem observar que en l’anàlisi ens mostra dos pics diferenciats, això pot ser degut a que la mostra no conté moltes NP, i els agents estabilitzants (SC i TA) interfereixen en la mesura. Per tant, el paràmetre Z-Ave és el més apte per a dur a terme un anàlisi estadístic, ja que es calcula realitzant una mitjana de totes les mesures en dispersió de la mostra sense tenir en compte possibles interferències.

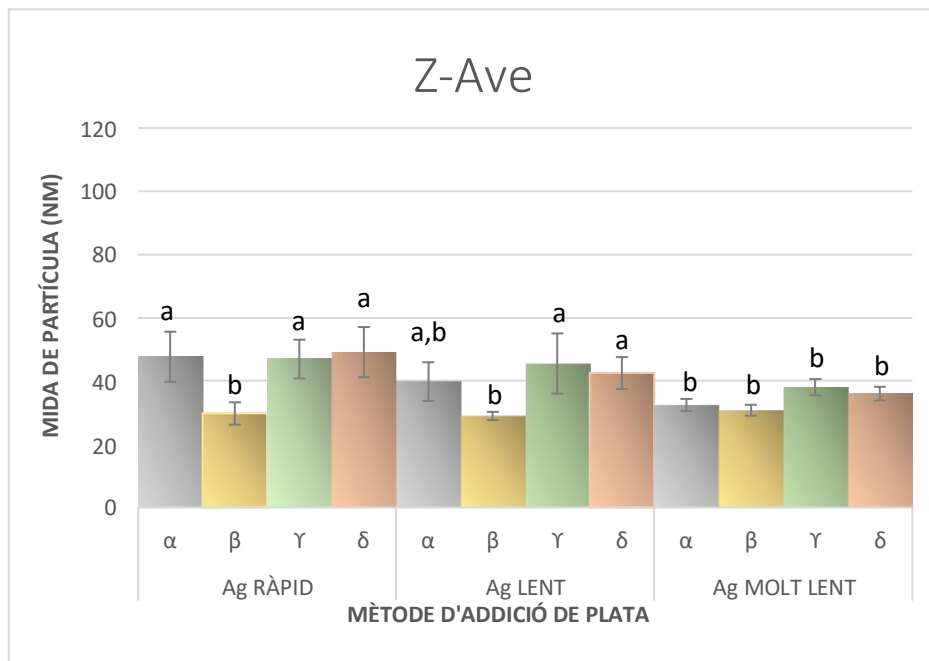
Observant els resultats obtinguts a la taula podem dir que presenten una bona reproductibilitat, és a dir, la influència de la variació de cubetes en la mesura és mínima.

6.3. OPTIMITZACIÓ DE LA METODOLOGIA DE FABRICACIÓ

La metodologia de preparació de les diferents fraccions, es troba explicada a la pàg. 52 *Fabricació AgNP, mètode modificat: Addició Ag ràpid, lent i molt lent*. En aquest apartat, es determinen i comparen les mides de AgNP obtingudes modificant la velocitat d'addició de plata. Així mateix es calcula la variabilitat dels diferents mètodes i fraccions assajades (α, β, γ i δ). S'ha realitzat l'anàlisi de 3 mètodes i de cada mètode s'ha realitzat 4 repeticions.

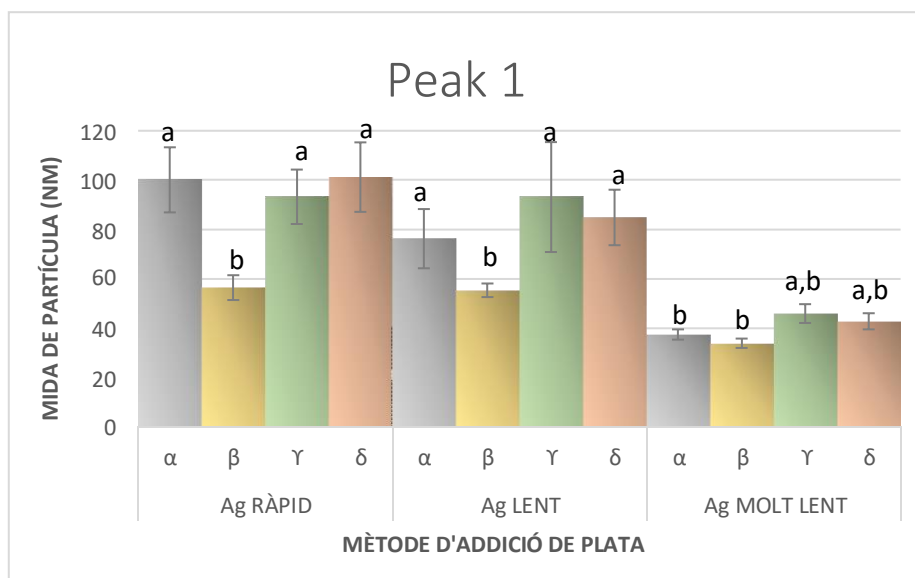
En els següents gràfics es veuen representats els resultats de la mida de partícula del "Z-Average" i "Peak 1".

Gràfic 1. Resultats del Z-Ave obtinguts en la lectura del DLS. Anàlisi de diferents fraccions α, β, γ i δ , i tres mètodes diferents d'addició de plata. Les lletres presents sobre les columnes indiquen que no hi ha diferències significatives, entre les mateixes.



Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Gràfic 2. Resultats de peak 1 obtinguts en la lectura del DLS. Anàlisi de diferents fraccions: α , β , γ i δ i tres mètodes diferents d’addició de plata. Les lletres presents sobre les columnes indiquen que no hi ha diferències significatives, entre les mateixes.



Tant en la mesura del peak 1 com el Z- Ave, s’observa que la metodologia d’addició de plata òptima és l’addició de plata lenta i diluïda, de manera que obtenim unes NPs de plata amb un radi hidràulic més petit, a més, amb una desviació estàndard menor, per tant, es tracta del mètode més precís. Aquest fet es degut a la sobresaturació relativa de la mostra, a major sobresaturació, es forma un número de nuclis major, per la qual cosa la mida mitjana de les partícules és menor. En aquest cas s’ha afegit el AgNO_3 (reactiu precipitant) a una velocitat lenta controlada i el reactiu diluït, de manera que s’ha obtingut una mida de partícula més homogènia.

Com es pot observar a la *Taula 25* i *Taula 26 dels Annexos pàg 85* s’obté una bona reproductibilitat dels resultats. Comparant els tres mètodes l’addició de Ag molt lent és el que presenta un RSD més baix, per tant els resultats són més reproduïbles. Seguidament a la *Taula 5* es comparà el valor de mida de pic i del “Z-Average”, del mètode d’addició de plata molt lent que és amb el qual s’han obtingut millors resultats.

Taula 5. Z-Average i peak 1, mètode d’addició molt lent.

	Z-Ave ϕ (nm)	Pk 1	Mitjana	SD	RSD (%)
α	32,43	37,45	34,94	3,55	10,14
β	30,75	33,91	32,33	2,23	6,90
γ	38,04	45,91	41,98	5,56	13,24
δ	36,02	42,81	39,41	4,80	12,18
Mitjana	34,31	40,02			
SD	3,32	5,37			
RSD (%)	9,68	13,41			

Observant la taula anterior es pot veure que els resultats del Z-average són més reproduïbles que els del pic. En aquestes analítiques només es visualitzava un únic pic, la qual cosa ens pot portar a pensar que el valor del Z-average hauria de ser igual que el pic, no obstant això, tot i que no presenten una desviació estàndard molt elevada no són exactament iguals.

També, es va realitzar un test estadístic ANOVA i Tuckey per tal de comparar les mitges de tots els experiments analitzats. Es va realitzar del Z-Average una ANOVA de dos factors per tal d’observar si presentaven diferència significativa i per veure si hi ha alguna interacció entre els mètodes d’addició de plata i fraccions analitzades. S’ha decidit treballar amb els resultats obtinguts del Z-Ave ja que s’analitzen mostres monomodals i aquest constitueix el millor valor en que es pot informar en un entorn de control de qualitat ja que es troba definit a la norma ISO 22412, per tant, és el paràmetre, de mida de diàmetre, amb informació més fiable que ens dóna el DLS. No obstant, s’ha de tenir en compte que el Z-Average dóna informació de qualitat sempre que es tracti d’una suspensió monomodal, és a dir, presenta un únic pic rellevant, esfèric i monodispers. Quan la suspensió presenta una varietat en la mida de partícules amb diferència de mida obvia, és a dir, es tracta d’una solució bimodal, el z-Average ens proporciona informació irrellevant.

L’ANOVA de dos factors del z-Average *Taula 24* Annexos, ens ha donat els següents resultats de F de Fisher.

Taula 6. Resultats de F de Fisher, ANOVA dos factors.

	F	F crític
Fracció	16,21	2,87
Addició Ag	11,29	3,26
Interacció	1,94	2,36

Observant la taula anterior, es pot concloure que si existeixen diferències significatives tant en els mètodes d’addició de plata com les fraccions analitzades, ja que $F > F \text{ crític}$. També es pot observar que no hi ha una interacció significativa entre aquests dos factors.

Seguidament, per aprofundir a la Taula 7 i la Taula 8 es pot observar entre els diferents mètodes utilitzats quins d’ells presenten diferència significativa.

Taula 7. Diferència significativa de z-average comparant els mètodes d’addició de plata segons l’anàlisi. Sí hi ha diferència significativa o No hi ha diferència estadísticament significativa.

Fracció / Mètode Addició	α	β	γ	δ
Ràpid-Lent	NO	NO	NO	NO
Ràpid-Molt lent	SI	NO	NO	SI
Lent-Molt lent	NO	NO	NO	NO

Com podem observar, els mètodes que més difereixen en els resultats de mida de partícula mesurada en el DLS són els dos extrems, és a dir, el mètode d’addició de plata ràpid i el molt lent.

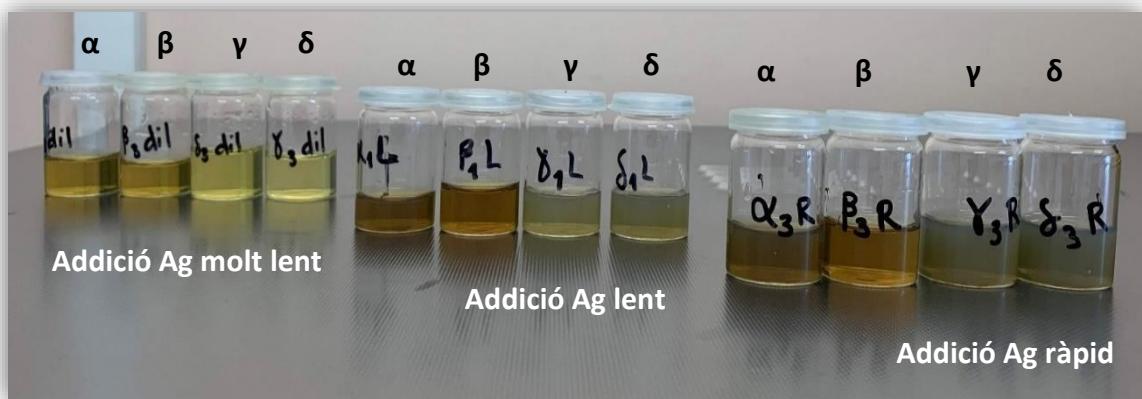
Taula 8. Diferència significativa de z-average entre la fracció analitzada, segons el mètode d’addició utilitzat. Sí hi ha diferència significativa o No hi ha diferència estadísticament significativa.

Fracció / Mètode d’addició	Ràpid	Lent	Molt lent
α - β	Si	No	No
α - γ	No	No	No
α - δ	No	No	No
β - γ	Si	Si	Si
β - δ	Si	Si	Si
γ - δ	No	No	No

Com veiem a la Taula 8, la fracció que presenta diferència significativa, independentment del mètode d’addició de plata utilitzat és la fracció beta en front als altres mètodes. Aquest fet es degut a que la centrifugació separa les partícules més grans i queden en el sobrenedant (fracció β) les més petites, mentre que les fraccions γ i δ les més grans ja que es realitza una redispersió del precipitat.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Seguidament, podem observar una imatge de les diferències de color que presenten les fraccions analitzades segons el mètode d’addició de plata.

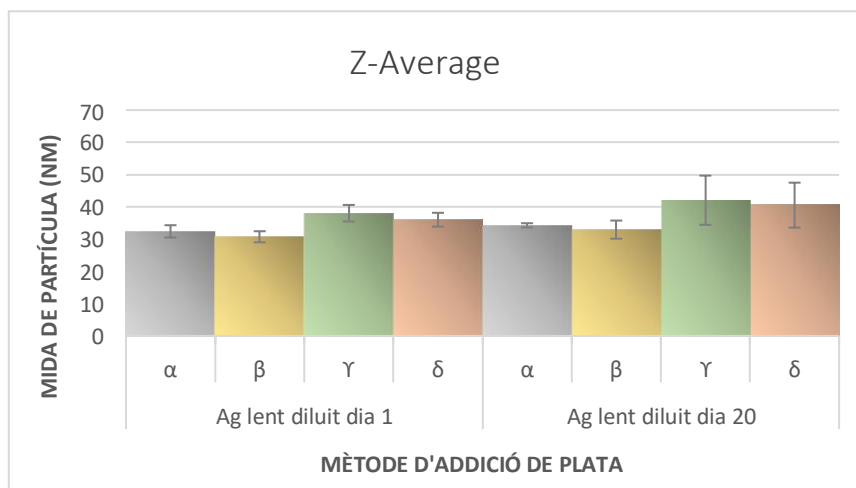


Imatge 6. Imatge de les diferents fraccions analitzades segons el mètode d’addició de plata.

En aquesta imatge es pot observar que amb el mètode d’addició de plata molt lent, la mostra presenta una coloració més groguenca i no presenta terbolesa, en canvi, a mesura que s’augmenta la velocitat d’addició del precursor plata la terbolesa també augmenta.

6.3.1. Estabilitat AgNP

En aquest apartat s’estudiarà l’estabilitat de les AgNP, comparant els valors obtinguts en les anàlisi que s’han realitzat a l’anterior apartat (dia 1) i la variabilitat en els resultats quan han transcorregut 20 dies. Per a realitzar aquest anàlisi, les mostres van romandre a la nevera durant aquest període de temps.



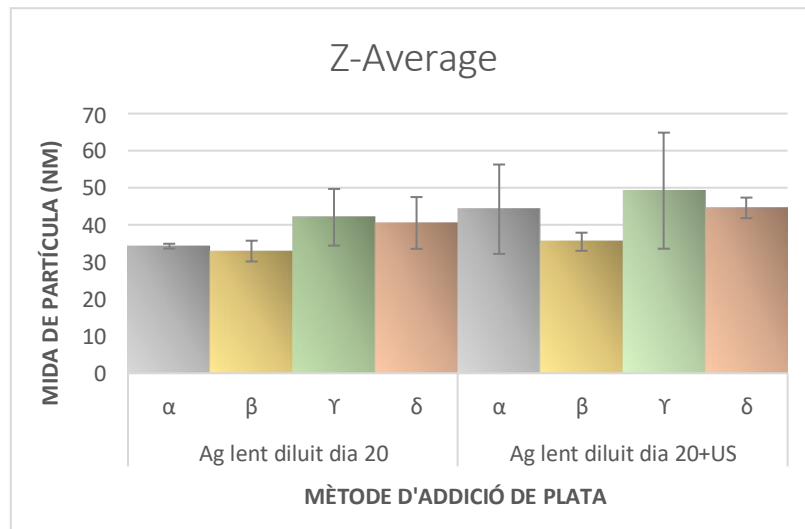
Gràfic 3. Estabilitat AgNP.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Observant el Gràfic 3 podem dir que les AgNP presenten estabilitat, si més no, en un període de 20 dies no s’ha observat diferència significativa entre la mida de partícula.

6.3.2. Efecte en l’anàlisi l’ús d’ultrasons

Seguidament en el Gràfic 4 s’analarà l’efecte que provoca l’ús d’ultrasons previ a la caracterització.



Gràfic 4. Ús d’ultrasons previ a la caracterització.

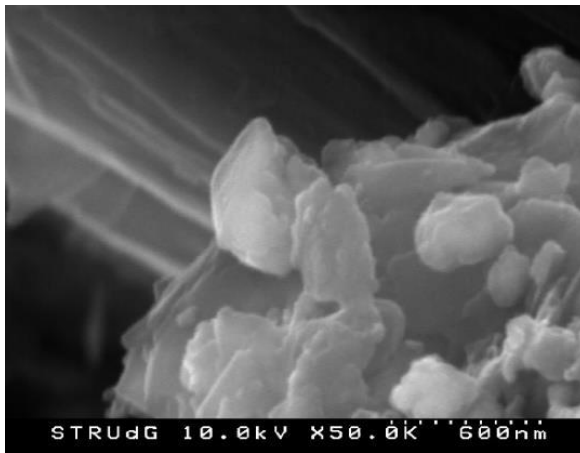
Els resultats obtinguts no eren els esperats, ja que fer ús d’ultrasons previ a la determinació en el DLS ens pot fer pensar en l’obtenció d’uns resultats més reproduïbles. No obstant això, probablement s’haurien d’identificar les condicions òptimes de sonicació per aconseguir una dispersió estable. Per això s’hauria d’optimitzar la metodologia ajustant així paràmetres com el temps de sonicació, potencia, temperatura, entre d’altres.

6.4. ANÀLISI PER MICROSCOPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG SEM

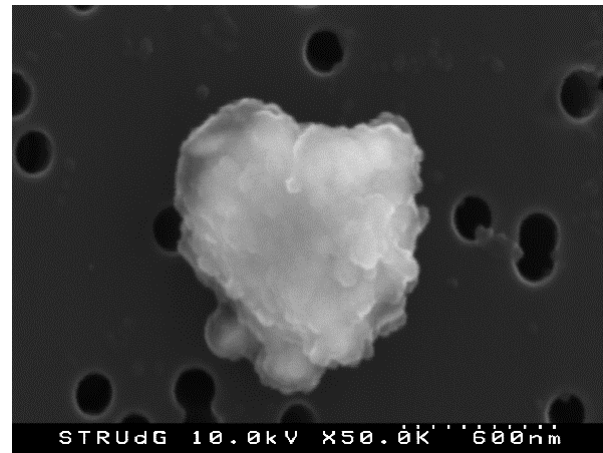
Per determinar la morfologia de les AgNP segons la fracció es van analitzar per SEM. Aquesta analítica es van realitzar en els Serveis Tècnics de Recerca de la UdG. La preparació prèvia a l'anàlisi amb SEM van ser: sonicar les mostres, dilució 1:100, sonicar la dilució i afegir 40 μL de solució sobre membrana nuclepore de 0,21 μm .

En aquesta secció s'avaluarà la forma de les AgNP, analitzat les 4 fraccions (α , β , γ i δ) realitzades a partir del mètode d'addició de plata molt lent.

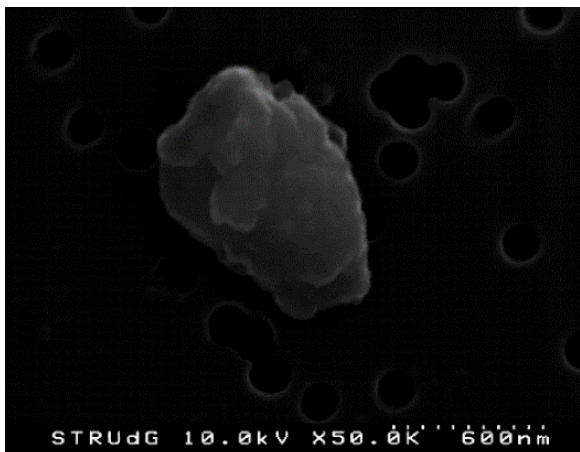
Seguidament es poden visualitzar les imatges obtingudes pel SEM.



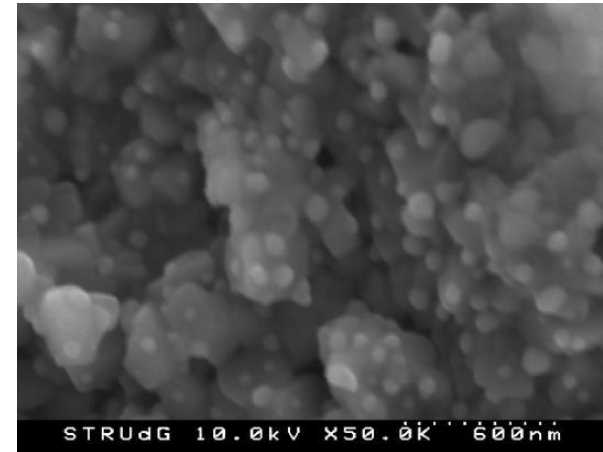
Imatge 7. SEM, fracció α .



Imatge 8. SEM fracció β .



Imatge 9. SEM fracció γ .



Imatge 10. SEM fracció δ .

Com podem observar en les imatges anteriors, les AgNP tendeixen a formar agregats quan s'analitzen mitjançant aquesta tècnica. Probablement això succeeixi degut a la metodologia utilitzada en la preparació de la mostra. No obstant això, es pot observar que la fracció δ

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

presenta AgNP de forma esfèrica i d’una mida de partícula comparable i concordant amb la mida obtinguda en el DLS.

A la següent taula es poden comparar els resultats obtinguts amb els dos aparells.

Taula 9. Resultats DLS i SEM.

	DLS (nm)	SEM (nm)
α	32,43	120-300
β	30,75	30-80
γ	38,04	60-300
δ	36,02	30-60

La qualitat de la morfologia i mida de la fracció δ destaca enfront les altres fraccions. Per aquest motiu properament en la *Fabricació AgNP, mètode de creixement*. s’analitzarà aquesta fracció.

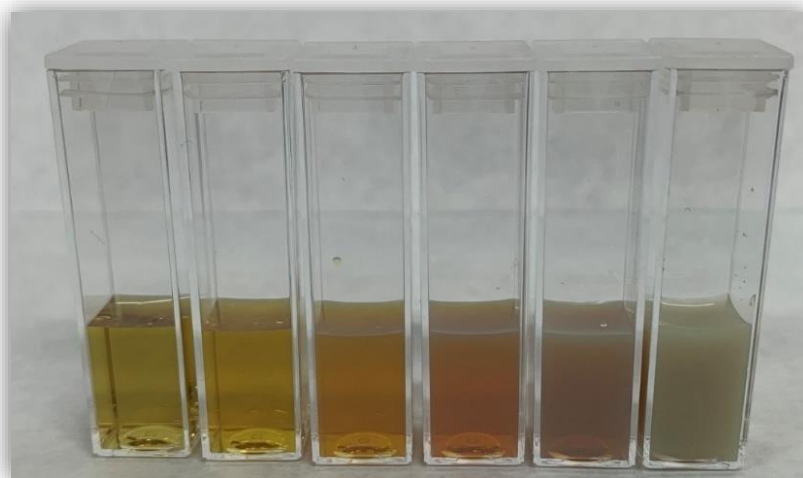
6.5. CREIXEMENT AGNP

Els resultats d’aquest apartat s’han aconseguit obtenir a partir de la metodologia de *Fabricació AgNP, mètode de creixement*.. L’objectiu principal és obtenir AgNP de diferent mida i avaluar si es poden analitzar correctament amb les diferents tècniques assajades: DLS, Espectrofotòmetre UV-VIS i SEM.

6.5.1. Determinació amb el DLS

En la determinació amb el DLS s’han analitzat de cada fase les fraccions: α (directe del reactor), β (sobrenedant) i δ (dispersió amb SC 2,2mM).

6.5.1.1. Fracció α



Imatge 7. Solucions col·loïdals de AgNP, fracció α , de mida creixent (d’esquerra a dreta).

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

S’observa que les solucions col·loïdals amb AgNP de mida petita presenten una coloració groguenca i totalment transparents. En canvi, per a partícules més grans es pot observar que presenten més terbolesa. Per altra banda, seria interessant conèixer si aquesta terbolesa es deu únicament a la mida de les NP o a que s’incrementi la concentració de NPs en la solució.

A la *Taula 10* es pot observar els resultats obtinguts mitjançant el mètode de creixement, obtenint 6 mides de AgNP diferents i 3 repeticions.

Taula 10. Resultats del Z-Average de mida de partícula en 6 fases de creixement amb DLS.

	Repetició 1 (nm)	Repetició 2 (nm)	Repetició 3 (nm)	Mitjana	SD	RSD(%)	Quality report
Fase 1	34,59	35,72	36,48	35,72	0,95	2,7	Good
Fase 2	40,45	45,47	40,65	40,65	2,84	7,0	Good
Fase 3	47,24	51,64	49,61	49,61	2,20	4,4	Good
Fase 4	58,47	61,78	58,57	58,57	1,88	3,2	Good
Fase 5	75,96	77,79	75,79	75,96	1,11	1,5	Good
Fase 6	101,5	105,3	104,45	104,45	1,99	1,9	Good

En la taula anterior podem observar que les NP presenten una tendència creixent. Per altra banda, la baixa desviació obtinguda corrobora la reproductibilitat de la metodologia utilitzada. Els resultats es presenten com a valor de Z-Average, ja que es tracta de mostres monomodals. No obstant això, els resultats obtinguts en el DLS ens mostra que les determinacions de la fase 1 i en algun cas la fase 2 presenten dos o tres pics, com podem veure a la següent taula. Als *Annexos pàg 87* es troben tots els resultats que obtenim amb el DLS.

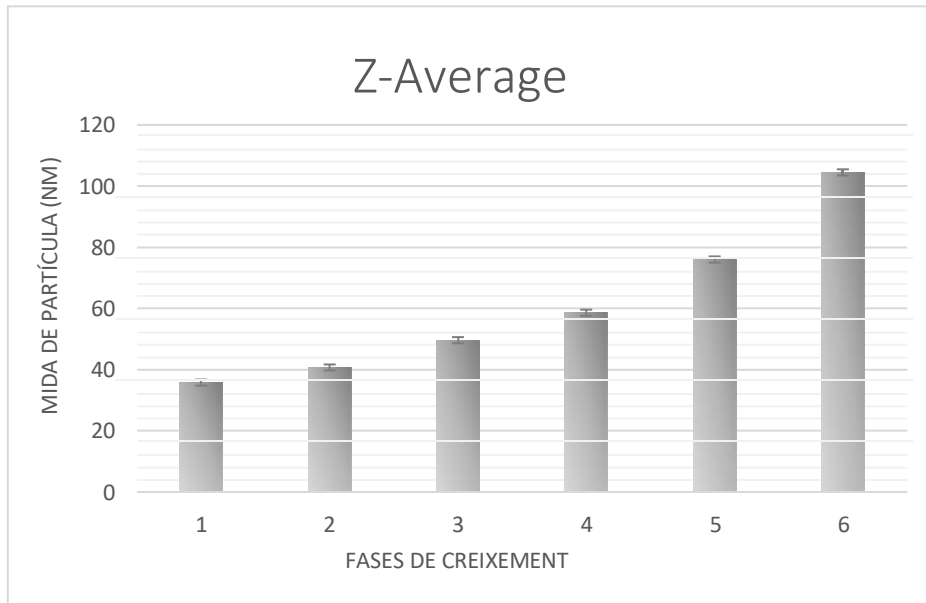
Taula 11. Resultats DLS, Z-Average i pics.

	Mitjana Z-Average (nm)	Peak 1	Peak 2	Area peak 1	Area peak 2	PdI
Fase 1	35,72	39,9	921,35	86,2	19,8	0,323
Fase 2	40,65	47,7	2488,1	99,2	0,8	0,213
Fase 3	49,61	56,2	0	100	0	0,196
Fase 4	58,57	67,1	0	100	0	0,163
Fase 5	75,96	85,25	0	100	0	0,140
Fase 6	104,45	110,4	0	100	0	0,099

Com es pot observar a la taula anterior, quan més petites són les NP més error presenta la lectura del DLS encara que la qualitat dels resultats eren bons. En les dues primeres fases de creixement es poden observar dos pics. A la primera fase de creixement, el pic 2 presenta una àrea de quasi un 20%. Però, quan s’augmenta la mida de partícula, a la segona fase pràcticament només hi ha un pic ja que l’àrea del pic 1 és d’un 99,2 %. A mesura que augmenta la mida de les NP disminueix l’índex de polidispersitat.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

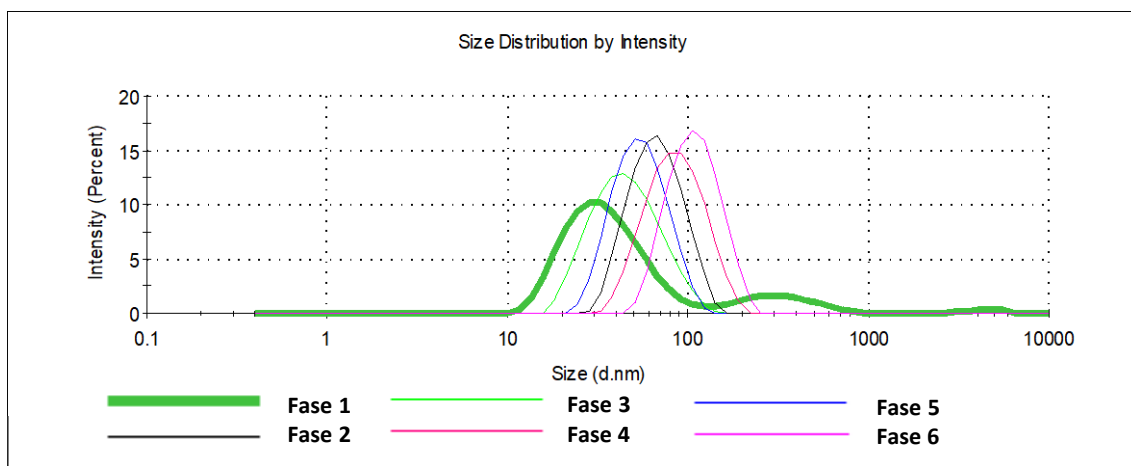
Seguidament al Gràfic 5 es mostraran els resultats, en un gràfic de barres, per tal de visualitzar-los.



Gràfic 5. Gràfic de barres creixement NP, determinació DLS.

En el gràfic es pot observar la clara tendència de creixement que presenten les AgNP, a més, un cop més corroborem la bona reproductibilitat de l'assaig obtinguda.

En el Gràfic 6 podem observar la distribució de mida en percentatge d'intensitat obtinguts en el DLS. A més, als Annexos a la pàg 85 es poden veure tots els resultats obtinguts del DLS del creixement AgNP.



Gràfic 6. Distribució de mida en funció de la intensitat.

En el gràfic anterior s'observa que en la fase de creixement 1 hi ha un pic interferent, però en les altres fases no s'aprecia cap altre pic. Això pot ser degut a que les NPs presents a la mostra són molt petites i ens pot interferir el SC, TA o fins i tot l'aigua Mili-Q.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

6.5.1.2. Fracció β

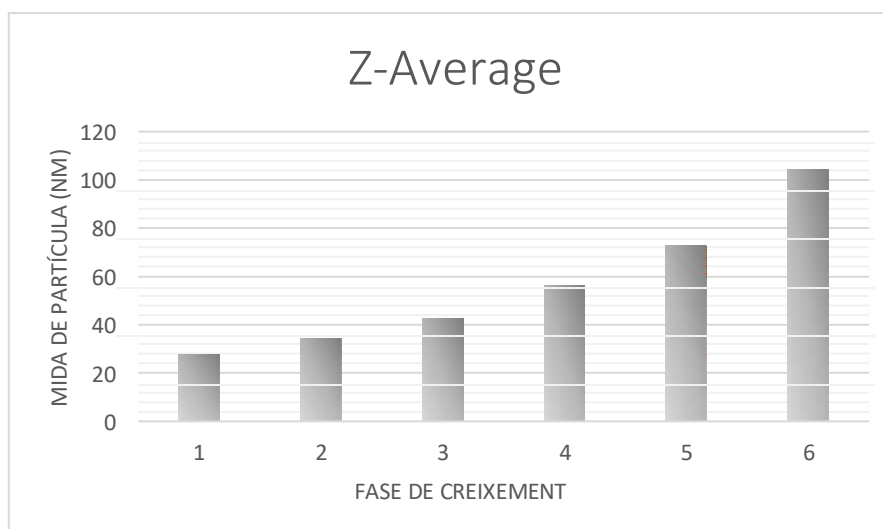
Seguidament s'analitzarà el sobrenedant que s'ha extret després d'una centrifugació de 10 min a 2380 g. Es van obtenir els resultats representats a la següent taula.

Taula 12. Z-Average fracció β .

	Z-Average (nm)	Quality report
Fase 1	27,51	Good
Fase 2	34,46	Good
Fase 3	42,52	Good
Fase 4	56,39	Good
Fase 5	72,81	Good
Fase 6	104,2	Good

En un primer moment, es va pensar que no s'obtindrien resultats de qualitat en el DLS perquè aquesta fracció no hauria de contenir AgNP ja que haurien d'haver precipitat. Però un cop caracteritzat, es va observar que això no va succeir. Possiblement això es deu a que la força aplicada en la centrifugació no és suficient com per permetre la precipitació total de les AgNP, i aquesta fracció segueix contenint AgNP.

En el *Gràfic 7* s'observen els resultats anteriors en un gràfic de barres.



Gràfic 7. Fracció sobrenedant creixement AgNP, centrifugació a 2380g.

El fet d'obtenir un resultat de qualitat en l'anàlisi del DLS, ens indica que els extractes analitzats són força homogenis, i per tant que la mostra no presentava molta polidispersitat.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

6.5.1.3. Fracció δ

En aquest apartat s’anализarà els resultats obtinguts de la fracció dispersada amb citrat sòdic 2,2 mM, fent ús d’una centrífuga amb una força de 2380 g.

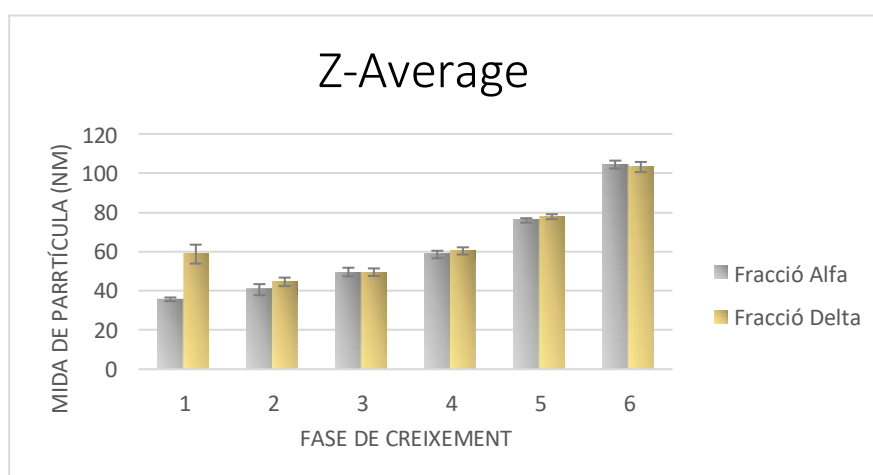
Taula 13. Resultats del Z-Average, 3 repeticions i 6 fases de creixement amb DLS, centrifugant a 2380 g.

	Repetició 1 (nm)	Repetició 2 (nm)	Repetició 3 (nm)	Mitjana	SD	RSD(%)	Quality report
Fase 1	58,87	63,57	53,89	58,78	4,84	8,23	Bad
Fase 2	43,55	47,14	43,22	44,64	2,17	4,86	Good
Fase 3	47,33	50,87	50,40	49,53	1,92	3,88	Good
Fase 4	58,77	62,40	60,01	60,39	1,85	3,06	Good
Fase 5	76,55	79,02	77,93	77,83	1,24	1,59	Good
Fase 6	101,20	106,10	102,20	103,17	2,59	2,51	Good

Tots els resultats de mida de partícula obtinguts són de bona qualitat, excepte en la fase de creixement 1 que cap de les tres repeticions del mètode han donat de bona qualitat. Això ens fa pensar que la centrífuga no aplica la suficient força (2380g) com per precipitar les AgNP amb aquesta mida tant petita. No obstant això, la resta de fases presenten una bona reproductibilitat dels resultats com es pot observar en els valors de desviació estàndard obtinguts.

6.5.1.4. Comparació resultats Z-Average entre fraccions: α i δ

En aquest apartat, es compararà els resultats de mida de partícula obtinguts de les fraccions α i δ . Per tal de comparar-ho s’ha realitzat el gràfic de barres següent.¹



Gràfic 8. Comparació Z-Average de les fraccions α i δ

En el Gràfic 8 s’observa que exceptuant la mida de partícula de la fase de creixement 1 de la fracció δ , els resultats són molt semblants. Per tant, podem dir que no hem trobat cap

¹ En el gràfic de barres, en la fracció δ de la fase de creixement 1 els resultats en el DLS no eren de bona qualitat.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

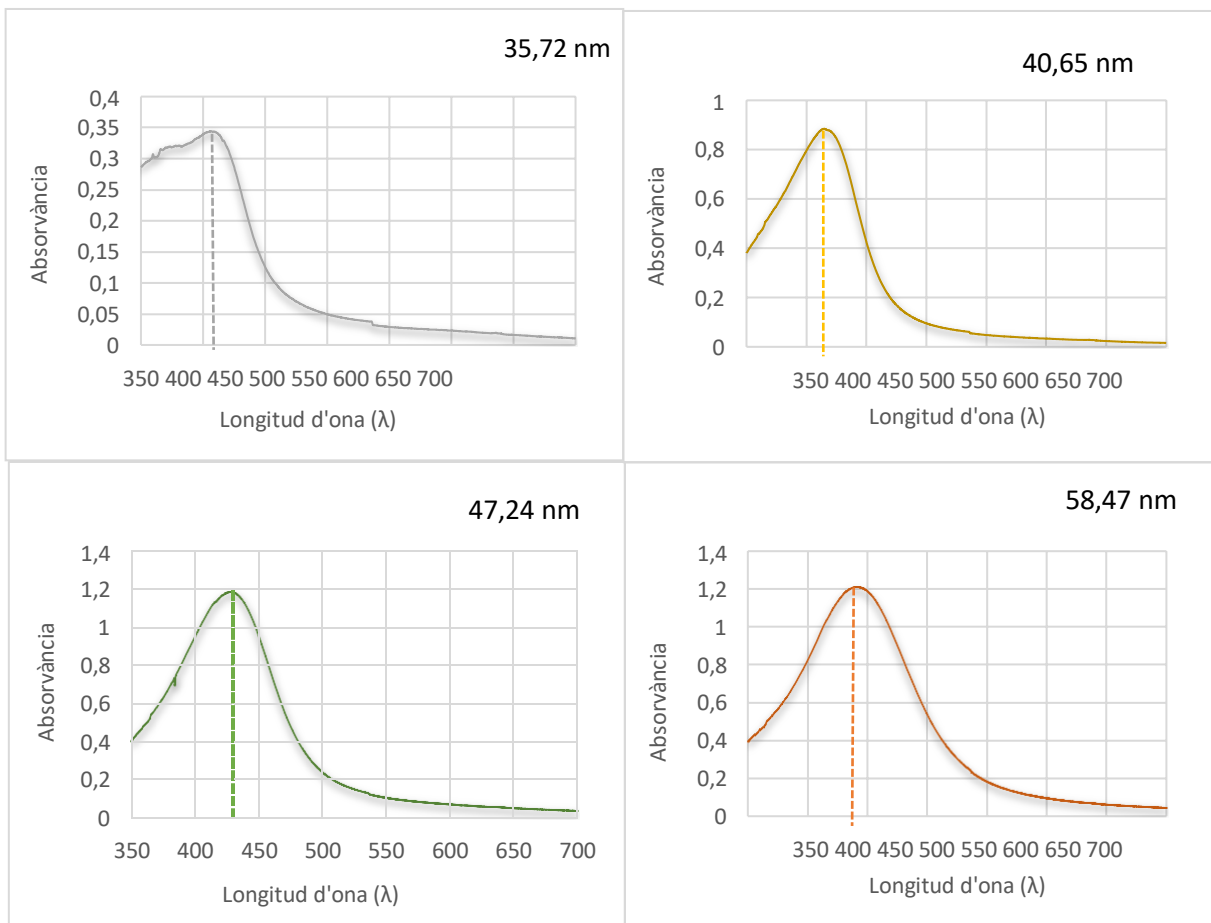
interferència que ens porti a pensar que és millor analitzar una fracció que l'altre, excepte en la fase 1 de la fracció δ que probablement l'error la qualitat dels resultats sigui a causa de la força aplicada en la centrifugació.

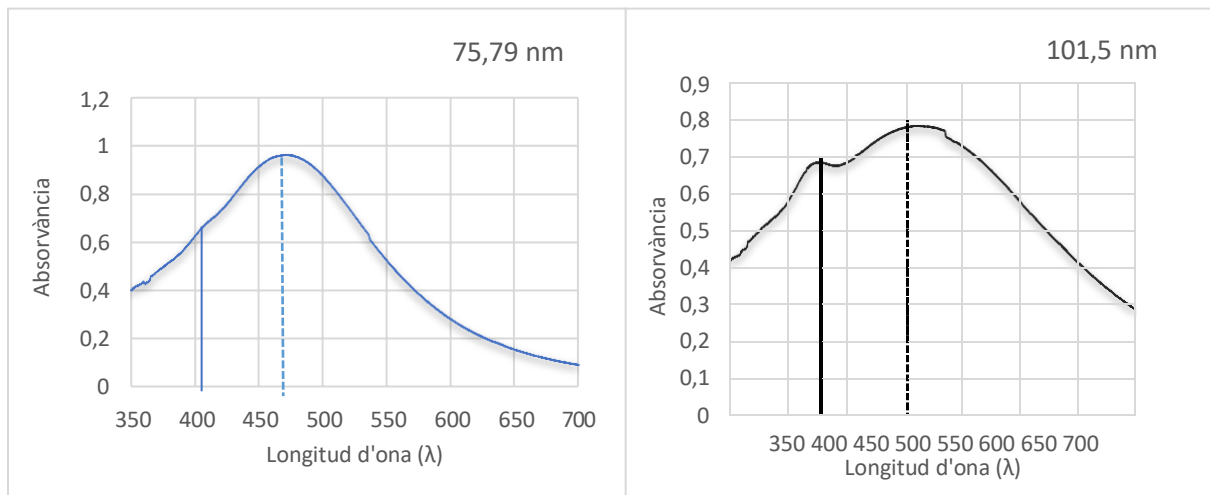
6.5.2. Determinació en el UV-VIS

Totes les fases de creixement de les AgNP van ser caracteritzades en l'espectrofotòmetre, i l'anàlisi espectral es va realitzar en un rang d'entre 350-700 nm. Es van dur a terme 3 repeticions seguint el procediment de la *Fabricació AgNP, mètode de creixement*, determinant la fracció α .

6.5.2.1. Anàlisi espectral

Seguidament es pot observar l'anàlisi espectral de la fracció alfa obtenint així les propietats òptiques de les AgNP segons la fase de creixement. En cada gràfic es troba indicat la mida de NP obtingudes en el DLS. A més, es troba indicat la posició de la banda dipolar (línia discontinua) i quadrupolar (línia continua).





Gràfic 9. Conjunt de gràfics d'anàlisi espectral segons mida de partícula.

En la primer gràfica es pot observar el moment dipolar $\sim 420\text{nm}$ de longitud d'ona amb una mitjana de diàmetre $\sim 35\text{nm}$. A mesura que va incrementant el diàmetre de partícula, la longitud d'ona també degut a l'efecte anomenat plasmó de ressonància de l'espectre d'absorció. A partir de la mida de partícula de $\sim 75\text{ nm}$ en l'espectre es pot començar a visualitzar un nou pic entorn els $\sim 410\text{ nm}$ de longitud d'ona anomenat moment quadrupolar característic de les AgNP. Això succeeix perquè els pics d'absorció característics de les AgNP es troben entorn els 400 i 450 nm de longitud d'ona, com ja s'ha mencionat en la part teòrica en concret a *Espectroscòpia UV-VIS: propietats òptiques i anàlisi elemental*. En la ultima fase de creixement amb una mida de partícula $\sim 100\text{ nm}$ el moment quadrupolar s'observa amb més claredat, obtenint-lo entorn una longitud d'ona de $\sim 420\text{ nm}$.

6.5.2.2. Anàlisi estadístic espectrofotòmetre

Es va realitzar una anàlisi de variància ANOVA , comparant la màxima longitud d'ona obtinguda entre les diferents fases de creixement obtenint els resultats de F de Fisher següents:

Taula 14. F de Fisher ANOVA.

F	F crític
633,48	3,1

Com que $F_{\text{crític}} \ll F$ es pot afirmar que hi ha diferències estadísticament significatives entre la longitud d'ona màxima obtinguda en cada fase de creixement.

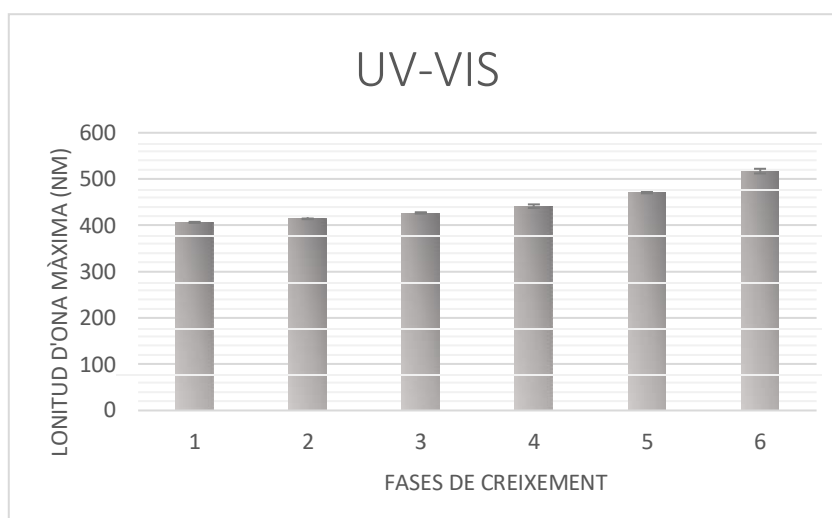
Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

A continuació a la *Taula 15* es detallarà les longituds d’ona màxima obtinguda en les 6 fases de creixement de les AgNP i tres repeticions de cada fracció, en aquest cas la α .

Taula 15. Resultats de longitud d’ona màxima en funció de la fase de creixement de les AgNP.

	λ_1	λ_2	λ_3	λ	SD	RSD (%)
Fase 1	405,60	407,60	406,00	406,00	1,06	0,26
Fase 2	414,80	413,80	413,60	413,80	0,64	0,16
Fase 3	427,20	427,60	424,80	427,20	1,51	0,35
Fase 4	439,40	445,80	439,00	439,40	3,82	0,87
Fase 5	468,60	472,60	471,60	471,60	2,08	0,44
Fase 6	511,20	518,20	521,20	518,20	5,13	0,99

Veiem que pels valors obtinguts de desviació és un mètode molt precís, obtenint uns resultats molt reproduïbles.



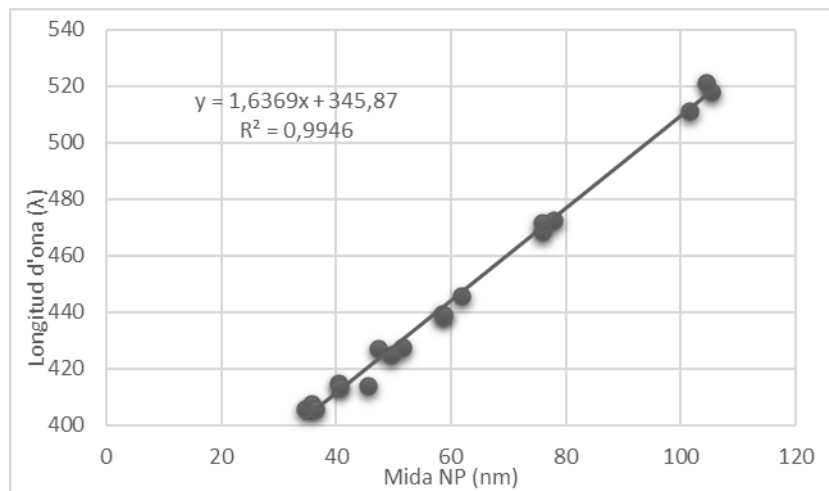
Gràfic 10. Histograma longitud d’ona envers a la fase de creixement AgNP.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

6.5.3. Comparació DLS, UV-VIS i SEM

Els resultats del creixement de les AgNP es van analitzar amb el DLS, UV-VIS i SEM. En aquest apartat es compararan les tècniques.

Primerament, es procedirà a comparar els valors obtinguts amb els dos aparells per tal de comprovar la fiabilitat d'ambdós. S'ha realitzat una relació entre la mida de partícula i longitud d'ona.



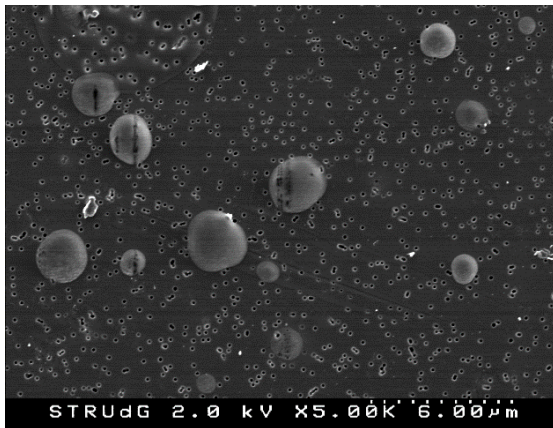
Gràfic 11. Longitud d'ona en el UV-VIS en funció de la mida de partícula DLS.

En la regressió lineal s'obtenen molt bons resultats en la correlació entre la mida d'AgNP i la longitud d'ona màxima, indicat per coeficient de determinació R^2 molt proper a 1.

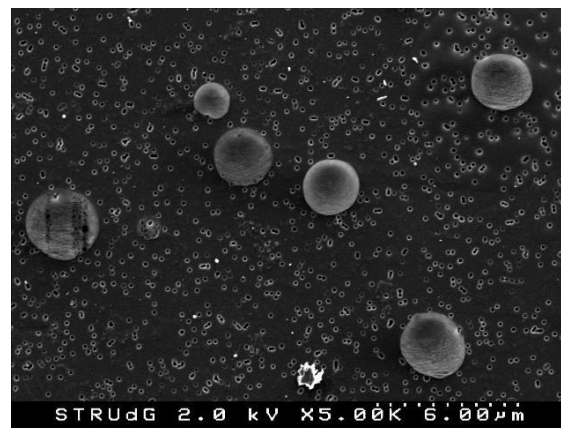
L'augment de mida de les AgNP es tradueix en un major efecte del plasmó de ressonància, obtenint així una major longitud d'ona màxima del pic d'absorció. Aquests resultats són coherents amb el color de les suspensions col·loïdals d'AgNP obtingudes i mostrades a la *Imatge 7*.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

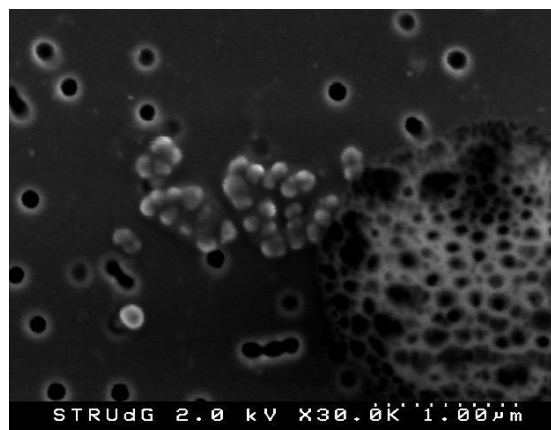
La determinació de mida i morfologia de les AgNP, en el microscopi electrònic de rastreig (SEM), es va optar per analitzar les fases de creixement 1,3 i 6. Es va analitzar la fracció δ , basant-nos en els resultats obtinguts en l'apartat *Anàlisi per microscopia electrònica de rastreig SEM*. Seguidament es poden observar les imatges obtingudes.



Imatge 8. Fase 1, SEM.



Imatge 9. Fase 3, SEM.



Imatge 10. Fase 6, SEM.

Les AgNP presenten una morfologia predominantment esfèrica. Tot i que la forma era l'esperada, la mida de les NP en les fases 1 i 2 és més gran que la obtinguda en la solució col·loidal analitzada per el DLS. En les fases 1 i 2 és possible que si s'hagués augmentat la resolució del SEM, s'haguessin vist agregats així com en la fase 6. La fase 6 si que es poden visualitzar agregats, amb una mida de NP aproximada de 100 nm, obtenint així uns resultats molt similars al DLS. No va ser possible amplificar les fases de creixement 1 i 2 ja que les partícules es van malmetre degut als electrons, per això es van haver de disminuir l'energia del feix d'electrons. A la *Imatge 10* a l'interior de les NP es pot visualitzar uns punt negres provocats per l'elevada energia del feix d'electrons.

Observant els resultats obtinguts, es pot concloure que aquesta tècnica no és la més idònia per avaluar la mida de les AgNP. Probablement, seria més convenient analitzar-les amb el TEM.

6.5.4. Variació de força aplicada en la centrifugació

En aquest apartat es pretén confirmar la observació obtinguda en la *Determinació amb el DLS*. Hem obtingut un report del DLS de “bad quality” en la fase 1 de creixement, específicament en la fracció δ . Per aquest motiu, s’ha decidit realitzar aquest estudi, ja que la deducció inicial ha estat que la força aplicada en la centrifugació podria no ser suficient com per permetre la precipitació de NP de petita mida. En l’anterior metodologia s’ha realitzat la centrifugació a 2380 g i en aquest apartat es realitzarà a 15000 g. S’analitzarà dues fraccions: β i δ .

6.5.4.1. Fracció β .

Seguidament, es mostraran els resultats obtinguts en el DLS de les dues centrifugacions, a 2380 g i 15000 g. Aquest mètode només s’ha realitzat en una repetició degut als resultats obtinguts.

Taula 16. Fracció β , comparació centrifugació.

	B, 2380g	Quality report	β , 15000g	Quality report
Fase 1	27,516	Good	54,19	Bad
Fase 2	34,46	Good	74,34	Bad
Fase 3	42,516	Good	88,59	Bad
Fase 4	56,39	Good	107,23	Bad
Fase 5	72,81	Good	84,106	Bad
Fase 6	104,2	Good	103,76	Bad

Com es pot observar els resultats obtinguts en la determinació AgNP en el DLS van estrictament relacionats a la força aplicada durant la centrifugació. En la centrifugació a 2380 g els resultats donen de bona qualitat perquè aquesta força aplicada no és suficient com per permetre la precipitació de totes les AgNP, per tant el sobrenedant segueix estant format per un sistema col·loidal de AgNP. En canvi, la centrifugació a 15000g ha permès la precipitació de totes les NP de manera que el sobrenedant no en presentava, per això no han donat de qualitat els resultats.



Imatge 11. Sobrenedant centrifuga 2380 g.

Imatge 12. Sobrenedant centrifuga 15000g.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

A la *imatge 11* i *imatge 12* es poden observar les diferències de coloració que presenta el sobrenedant segons la força aplicada en la centrifugació. Es pot observar que a menys força les solucions presenten més coloració, fet indicatiu de presència de AgNP.

6.5.4.2. Fracció δ , centrifugació a 15000g

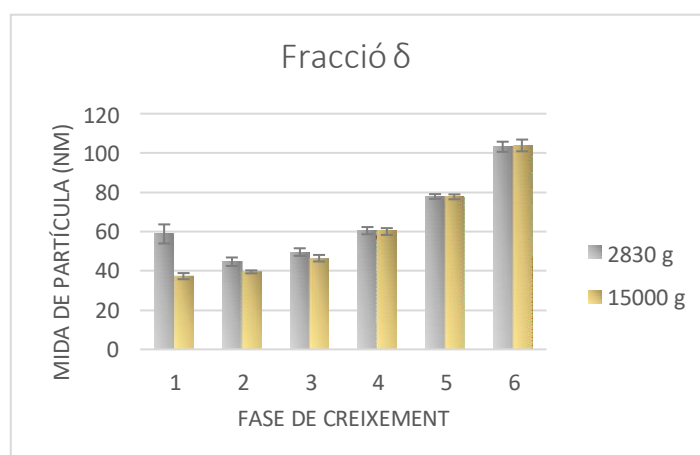
També es va analitzar la fracció δ , i en aquest cas si que es va realitzar les tres repeticions. A la Taula 13 es poden veure els resultats obtinguts a 2380 g. Centrifugant a 2380 g vam observar que a la fase de creixement 1 els resultats del DLS no eren de bona qualitat, per aquest motiu es va decidir realitzar la centrifugació aplicant més força. A continuació es mostren els resultats a 15000g.

Taula 17. Resultats del Z-Average, 3 repeticions i 6 fases de creixement amb DLS, centrifugant a 15000 g.

	Repetició 1 (nm)	Repetició 2 (nm)	Repetició 3 (nm)	Mitjana	SD	RSD(%)	Quality report
Fase 1	35,78	37,03	38,89	37,23	1,56	4,20	Good
Fase 2	38,86	40,29	39,20	39,45	0,75	1,89	Good
Fase 3	46,00	45,05	48,25	46,43	1,64	3,54	Good
Fase 4	58,25	61,73	60,01	60,00	1,74	2,90	Good
Fase 5	77,74	78,89	76,38	77,67	1,26	1,62	Good
Fase 6	102,30	107,30	102,00	103,87	2,98	2,87	Good

Com ja s’esperava els resultats de totes les fases de creixement han donat de bona qualitat, per tant, podem dir que la força aplicada a la centrifugació presenta un paper important en l’obtenció de resultats de qualitat en la fracció δ , si més no, quan la mida de partícula és petita ja que només donava fora dels límits de qualitat la fase 1 de creixement.

En el següent histograma es podran observar les diferències entre les dues centrifugacions en la fracció δ .



Gràfic 12. Comparació de la mida de partícula en el DLS de dues centrifugacions en funció de la fase de creixement, fracció δ .

7. CONCLUSIONS

- Els resultats obtinguts en el DLS en l'anàlisi d'un blanc (aigua mili-Q) és l'esperat. La mostra d'aigua presenta molt poques partícules, per això el DLS no dona una informació fiable.
- Un cop realitzat l'anàlisi del sobrenedant amb diferents cubetes noves, s'ha pogut observar una bona reproductibilitat dels resultats obtinguts, per tant, podem concloure que no és necessari realitzar un tractament especial de les cubetes, ja que l'error que introduiran en la mesura de la mostra és molt petit. No obstant, sempre abans d'analitzar s'ha de comprovar que la cubeta no estigui malmesa.
- La metodologia òptima per afegir el precursor metàl·lic (en el present treball la plata) a la solució, és l'addició molt lenta, ja que s'obtenen uns resultats en la mida del diàmetre de partícula molt més precisos. Per tant, el precursor metàl·lic s'ha de diluir, i afegir lentament a la solució.
- És possible tenir un control en el creixement de les AgNP a partir d'una solució llavor, precisant d'un control cinètic de la reacció, fent ús de dos agents reductor i estabilitzant (SC i TA), ajustant la quantitat de precursor plata.
- L'anàlisi per espectrometria UV-VIS mostra clarament l'efecte del plasmó de ressonància, per aquest motiu a mesura que augmenta la mida de AgNP, segons el DLS, s'obté un pic d'absorció de major longitud d'ona.
- El UV-VIS presenta molt bona reproductibilitat en els resultats.
- Hi ha molt bona correlació lineal directa entre el la mida de NPs mesurada amb el DLS i la long ona del pic d'absorció UV-VIS.
- La força aplicada a la centrifugació és una variable important de ajustar, prèviament a la determinació al DLS, per tal d'obtenir resultats de qualitat.
- L'anàlisi SEM no permet una mesura clara de la mida de les AgNP, en les fraccions estudiades. En algunes imatges obtingudes per aquesta tècnica s'observen agregats de NP que s'aproximen als valors mesurats pel DLS. No obstant això, ens ha permès obtenir informació morfològica de les AgNP estudiades.

8. PRESSUPOST DEL PROJECTE

En aquest apartat es presenta el pressupost estimat d'aquest projecte de final de grau desgssat en diferents apartats. Els costos obtinguts als diferents apartats no inclouen l'IVA.

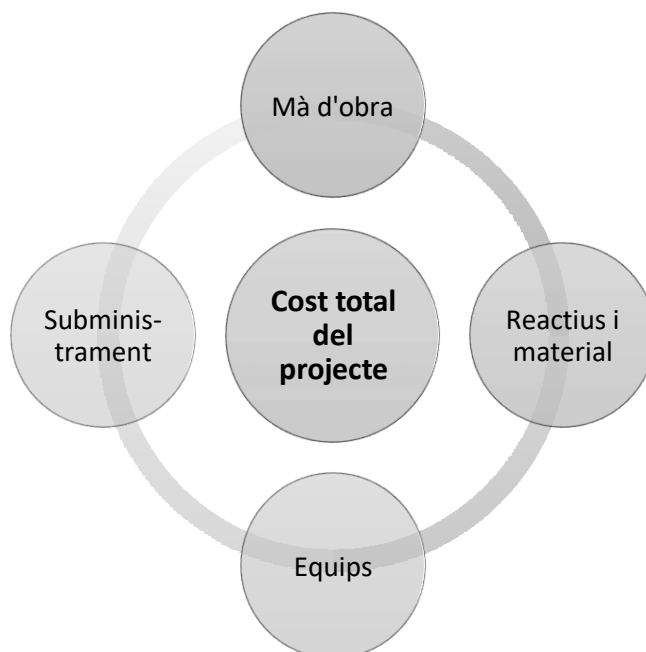


Figura 36. Desglossament dels costos generats per la realització del projecte.

8.1. MÀ D'OBRA

Per a la realització d'aquest projecte han intervingut 2 enginyers i el projectista. Seguidament a la *Taula 18* es poden observar els costos de mà d'obra.

Taula 18. Costos relacionats de mà d'obra.

Treballador	Temps dedicat (h)	Cost (€/h)	Preu (€)
Enginyer 1	60	30	1800
Enginyer 2	5	30	150
Projectista	525	15	7875
TOTAL			9825 €

8.2. REACTIUS I MATERIAL

Seguidament a la *Taula 19* es desglossen els costos en els reactius, i a la

Taula 20 el cost del material utilitzat per a la realització del present projecte.

Taula 19. Cost reactius.

Reactius	Preu unitat (€/u)	Unitats	Cost total (€)
Nitrat de plata (AgNO ₃)	121,10	0,75 L	91,825
Citrat de sodi pentahidratat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5H ₂ O)	27,18	1 Kg	27,18
Àcid Tànnic (C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆)	133	0,5 Kg	66,5
TOTAL			184,5 €

Taula 20. Cost material.

Material	Preu unitat (€/u)	Unitats	Cost total (€)
Vas de precipitats (250 mL)	5,21	2	10,42
Espàtula	3,75	1	3,75
Matràs aforat 100 mL	12,15	3	36,45
Matràs aforat 50 mL	9,87	3	29,43
Matràs fons rodó (baló) 250 mL	30,68	1	30,68
Embut pesa substàncies	21,57	1	21,57
Cubetes de plàstic	0,13	50	6,5
Taps cubetes	0,03	50	0,5
Tubs de centrifuga Universal	5,53	8	44,24
Columna de condensació	30,2	1	30,2
Pipeta automàtica	1200	1	300 ²

² Degut a que la pipeta automàtica l’han utilitzat quatre persones alhora, els costos s’han redistribuït respecte aquests.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Material	Preu unitat (€/u)	Unitats utilitzades	Cost total (€)
Flascó	2,78	1	2,78
Cubeta quars espectrofotòmetre	90	1	90
Xeringues 1 mL	0,0952	30	2,85
Filtres 0,2 µm	0,74	30	22,23
Agitador magnètic	4,57	1	4,57
Matràs fons pla (baló) 250 mL	34,48	1	34,48
Pipeta doble aforada 25 mL	15,97	1	15,97
Tubs centrífuga Sorvall	0,45	12	5,4
TOTAL			692,02 €

8.3. EQUIPS

Seguidament a la *Taula 21* es mostraran els costos generats per el lloguer dels equips necessaris per a l’elaboració d’aquest projecte.

Taula 21. Cost llogues equips.

Equips	Temps d’ús (h)	Preu (€/h)	Cost total (€)
Dynamic Light Scattering (DLS)	70	50	3500
Espectrofotòmetre UV-Vis	20	18	360
Centrífuga Universal	2	12	24
Centrífuga Sorvall	0,5	20	10
Manta calefactora Fibromac	30	0,5	15
Bany d’ultrasons	0,5	0,4	0,2
Millipore	1	0,7	0,7
Placa calefactora amb agitació	30	1	30

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Equips	Temps d’ús (h)	Preu (€/h)	Cost total (€)
SEM	3	60	180
TOTAL			4119,9 €

8.4. SUBMINISTRAMENT

Els costos de subministrament corresponen als costos energètics i d’aigua generats per a la realització del projecte. Per la qual cosa aquesta despesa es considerarà un 10% dels costos de mà d’obra, ja que es un cost que depèn de l’activitat dels participants en la realització del projecte.

Per tant, el cost de subministrament ascendeix a **982,5 €**.

8.5. COST TOTAL DEL PROJECTE

Seguidament a la *Taula 22* es pot observar que el cost total de projecte, un cop s’imposa l’IVA ascendeix a un total de **18844,42 €**.

Taula 22. Cost total del projecte.

	Cost brut (€)	IVA (€)	Cost net (€)
Mà d’obra	9825	2063,25	11888,25
Reactius	184,5	38,75	223,25
Material	462,02	97,02	692,02
Equips	4119,9	865,18	4985,08
Subministrament	982,5	206,3	1188,8
TOTAL			18977,35 €

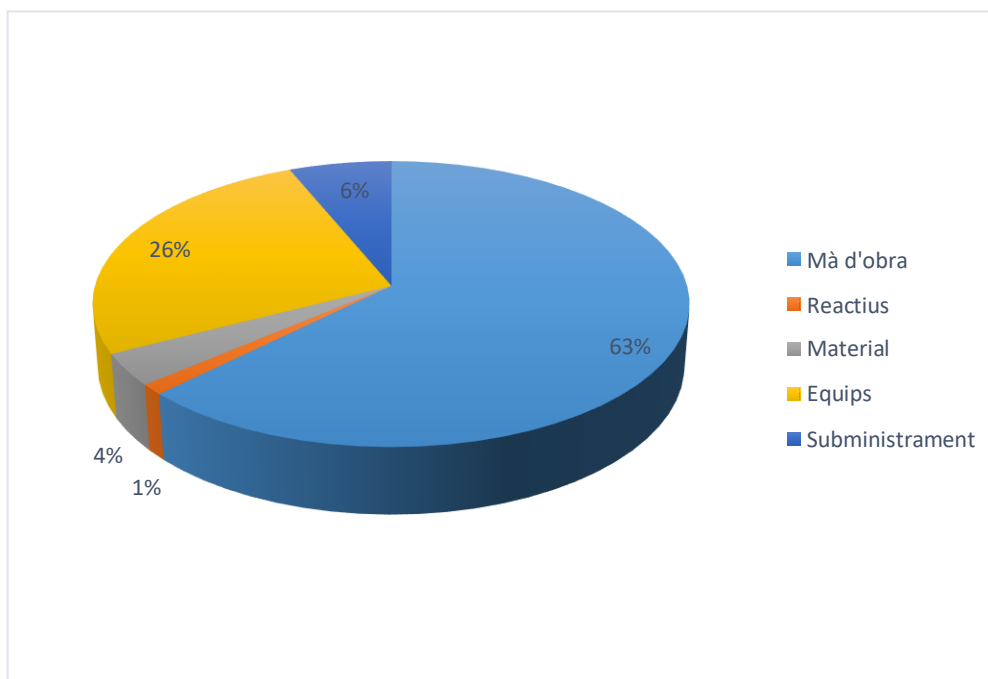


Figura 37. Distribució dels costos.

A la *Figura 37*. Distribució dels costos. es mostra la proporció en que ha estat distribuït el cost total del projecte. Es pot observar que les despeses de mà d'obra i equips és notablement superior a la resta de costos.

9. PLANIFICACIÓ DEL PROJECTE

En aquest apartat, es mostrarà detalladament de forma estructurada la planificació d’aquest projecte, utilitzant el programa MS Project. Es mostrarà un diagrama de Gantt que es tracta d’una eina gràfica que ens mostra un cronograma del projecte. Aquesta eina, ens permet realitzar un projecte de manera coordinada, clara i eficient. La planificació d’aquest projecte la podem visualitzar a la *Figura 38 i Figura 39*.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

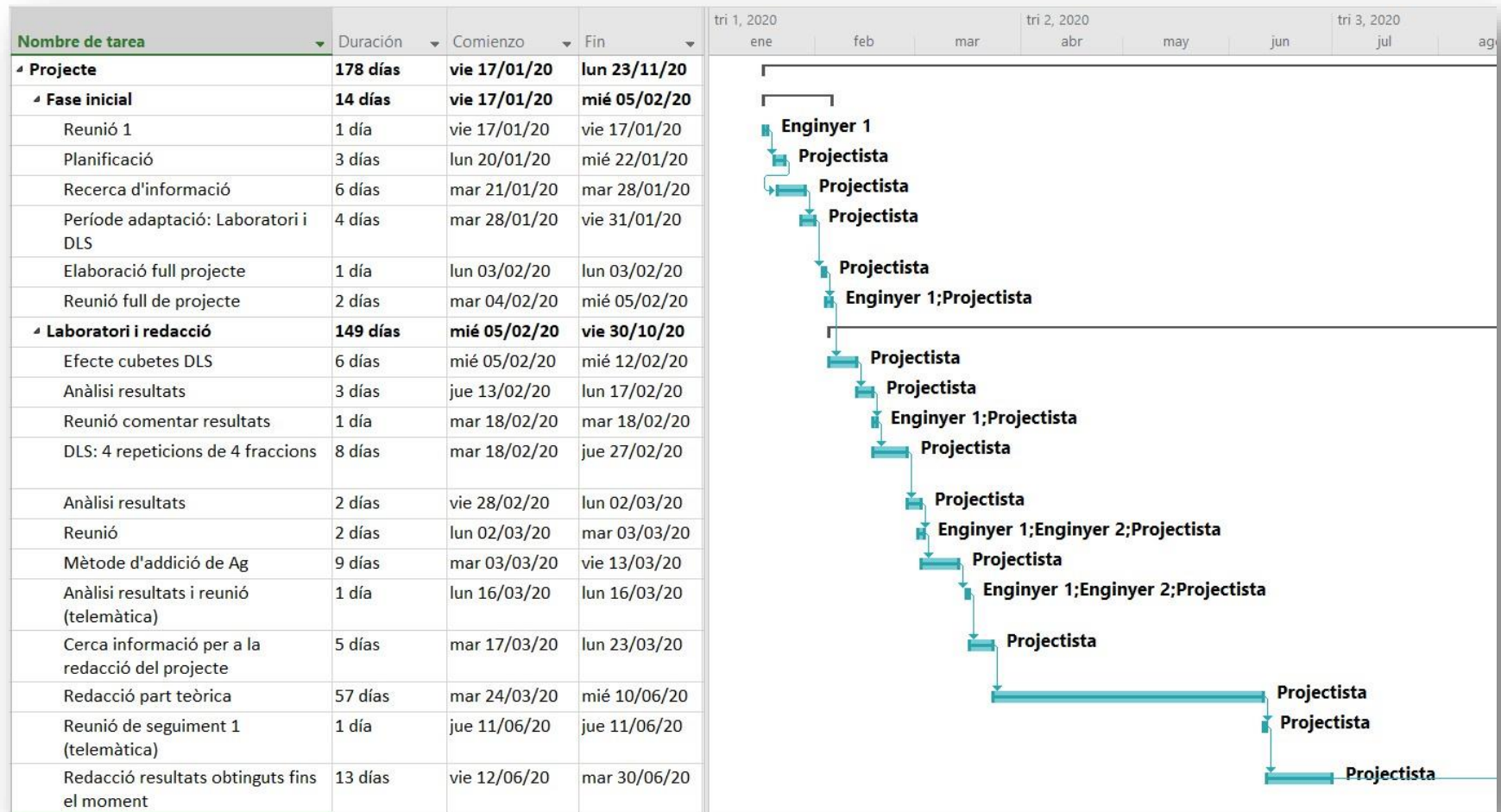


Figura 38. Planificació del projecte MS Project + Diagrama de Gantt 1

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

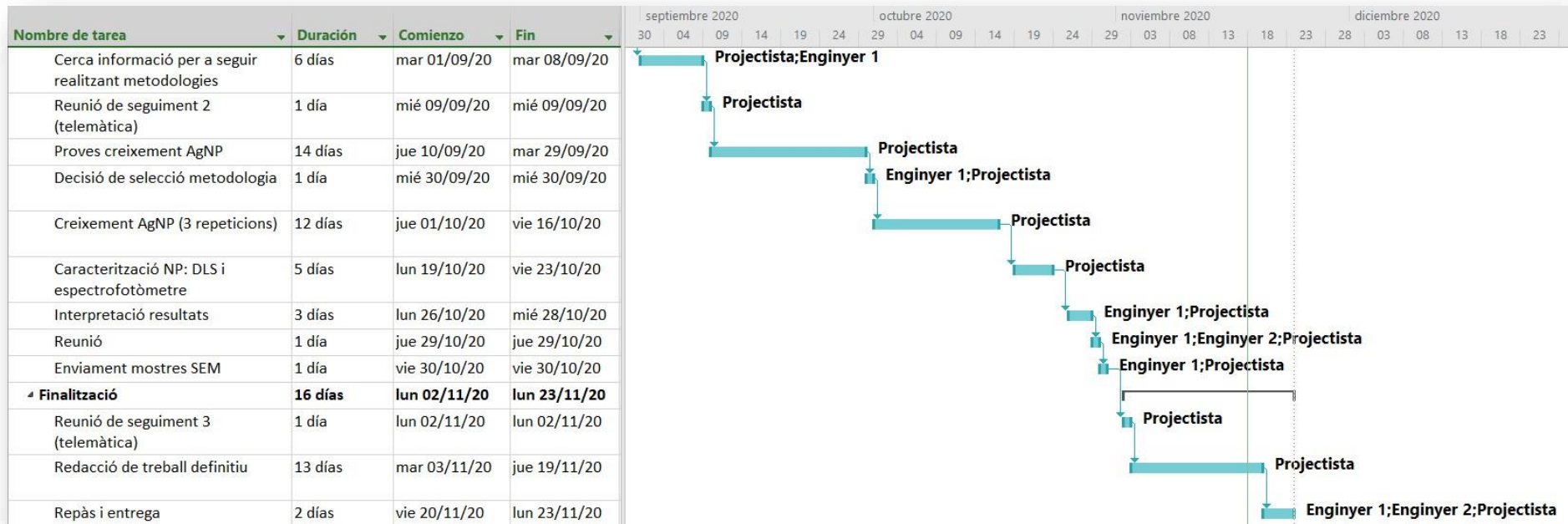


Figura 39. Planificació del projecte MS Project + Diagrama de Gantt

10.ANNEXOS

10.1. RESULTATS DLS: OPTIMITZACIÓ DEL MÈTODE DE FABRICACIÓ AgNP

10.1.1. Z-AVE

Taula 23. Resultats z-ave del diàmetre de partícula amb DLS.

Fracció	Ag Ràpid	Ag Lent	Ag Molt lent	\bar{X}	RSD
$\alpha 1$	43,700	32,853	31,647	39,970	8,396
$\alpha 2$	51,373	45,743	30,163		
$\alpha 3$	56,677	36,563	34,420		
$\alpha 4$	38,880	44,133	33,490		
$\beta 1$	25,307	27,670	29,833	29,823	2,299
$\beta 2$	30,317	28,660	28,767		
$\beta 3$	33,950	28,807	32,163		
$\beta 4$	29,420	30,747	32,237		
$\gamma 1$	38,927	36,403	37,457	43,497	7,319
$\gamma 2$	49,393	58,063	34,680		
$\gamma 3$	53,440	40,113	40,457		
$\gamma 4$	45,970	47,480	39,583		
$\delta 1$	44,577	35,993	34,443	42,558	7,522
$\delta 2$	53,950	47,070	34,073		
$\delta 3$	57,490	41,147	36,983		
$\delta 4$	40,500	45,893	38,577		
\bar{X}	43,367	39,209	34,311		
RSD	10,088	8,531	3,519		

Taula 24. ANOVA dos factors, mètode d'addició i fracció del z-Ave.

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Fracció	1416,441	3	472,147	16,208	0,000001	2,866
AD Ag	657,555	2	328,777	11,286	0,000157	3,259
Interacció	338,877	6	56,479	1,939	0,100953	2,364
Dentro del grupo	1048,724	36	29,131			
Total	3461,596	47				

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

10.1.2. Pic 1

Taula 25. Resultats pic 1 del diàmetre de partícula amb DLS.

FRACCIÓ	Ag RÀPID	Ag LENT	Ag LENT + DIL	\bar{X}	RSD
$\alpha 1$	100,343	65,210	37,713	71,250	28,528
$\alpha 2$	94,590	93,103	34,720		
$\alpha 3$	118,067	71,233	39,740		
$\alpha 4$	87,183	75,480	37,613		
$\beta 1$	50,867	57,310	33,023	48,559	11,283
$\beta 2$	54,043	52,060	31,637		
$\beta 3$	62,347	57,883	35,483		
$\beta 4$	58,493	54,087	35,477		
$\gamma 1$	80,407	76,120	48,297	77,406	26,709
$\gamma 2$	92,260	125,833	40,247		
$\gamma 3$	92,883	83,997	47,853		
$\gamma 4$	107,300	86,443	47,227		
$\delta 1$	103,137	72,180	42,590	76,265	27,396
$\delta 2$	104,233	98,017	38,473		
$\delta 3$	115,500	89,290	43,900		
$\delta 4$	81,793	79,800	46,263		
\bar{X}	87,715	77,378	40,016		
RSD	21,478	19,112	5,444		

Taula 26. ANOVA dos factors, pic 1.

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
FRACCIÓ	6536,758	3	2178,919	19,744	9,73E-08	2,866
ADICCIÓ Ag	20149,355	2	10074,677	91,292	7,95E-15	3,259
Interacción	2333,606	6	388,934	3,524	7,59E-03	2,364
Dentro del grupo	3972,835	36	110,357			
Total	32992,553	47				

10.2. RESULTATS DLS, CREIXEMENT AGNP.

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T	Z-Ave	PdI	Pk 1 Mean Int	Pk 2 Mean Int	Pk 3 Mean Int	Pk 1 Area Int	Pk 2 Area Int
				°C	d.nm		d.nm	d.nm	d.nm	Percent	Percent
2	Size	1.1.1	viernes, 6 de noviembre de 2020 10:46:55	25,0	35,30	0,331	37,45	329,1	4521	84,7	14,0
3	Size	1.1.2	viernes, 6 de noviembre de 2020 10:48:57	25,0	34,59	0,319	38,44	388,1	0,000	85,9	14,1
4	Size	1.1.3	viernes, 6 de noviembre de 2020 10:51:00	25,0	33,72	0,306	35,10	409,2	0,000	85,6	14,4
5	Size	1.2.1	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:00:09	25,0	40,18	0,217	46,87	4324	0,000	97,7	2,3
6	Size	1.2.2	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:02:32	25,0	40,52	0,198	48,70	0,000	0,000	100,0	0,0
7	Size	1.2.3	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:04:55	25,0	40,45	0,186	49,43	0,000	0,000	100,0	0,0
8	Size	1.3.1	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:19:25	25,0	47,24	0,204	53,44	0,000	0,000	100,0	0,0
9	Size	1.3.2	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:21:28	25,0	47,32	0,171	56,42	0,000	0,000	100,0	0,0
10	Size	1.3.3	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:23:30	25,0	47,04	0,181	56,63	0,000	0,000	100,0	0,0
11	Size	1.4.1	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:32:57	25,0	58,22	0,165	69,03	0,000	0,000	100,0	0,0
12	Size	1.4.2	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:35:50	25,0	58,47	0,172	70,56	0,000	0,000	100,0	0,0
13	Size	1.4.3	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:38:44	25,0	58,82	0,154	69,40	0,000	0,000	100,0	0,0
14	Size	1.5.1	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:56:31	25,0	75,88	0,148	90,00	0,000	0,000	100,0	0,0
15	Size	1.5.2	viernes, 6 de noviembre de 2020 11:58:34	25,0	76,29	0,137	89,19	0,000	0,000	100,0	0,0
16	Size	1.5.3	viernes, 6 de noviembre de 2020 12:00:37	25,0	75,96	0,143	89,37	0,000	0,000	100,0	0,0
17	Size	1.6.1	viernes, 6 de noviembre de 2020 12:19:02	25,0	101,7	0,097	113,9	0,000	0,000	100,0	0,0
18	Size	1.6.2	viernes, 6 de noviembre de 2020 12:21:15	25,0	101,3	0,085	112,6	0,000	0,000	100,0	0,0
19	Size	1.6.3	viernes, 6 de noviembre de 2020 12:23:28	25,0	101,5	0,096	114,0	0,000	0,000	100,0	0,0
31	Size	2.1.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:14:43	25,0	35,80	0,344	35,91	404,0	0,000	82,0	18,0
32	Size	2.1.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:16:45	25,0	34,30	0,302	36,31	631,7	0,000	86,9	13,1
33	Size	2.1.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:18:48	24,9	35,72	0,314	35,59	355,4	0,000	82,9	17,1
34	Size	2.2.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:26:26	25,0	45,61	0,195	57,02	0,000	0,000	100,0	0,0
35	Size	2.2.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:28:28	25,0	45,47	0,203	57,71	0,000	0,000	100,0	0,0
36	Size	2.2.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:30:31	25,0	45,30	0,212	55,16	4466	0,000	98,9	1,1
37	Size	2.3.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:41:34	25,0	51,79	0,195	64,21	0,000	0,000	100,0	0,0
38	Size	2.3.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:43:47	25,0	51,29	0,187	62,68	0,000	0,000	100,0	0,0
39	Size	2.3.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:46:00	25,0	51,64	0,196	63,84	0,000	0,000	100,0	0,0
40	Size	2.4.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:52:35	25,0	61,87	0,161	73,56	0,000	0,000	100,0	0,0
41	Size	2.4.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:55:08	25,0	61,78	0,158	72,93	0,000	0,000	100,0	0,0
42	Size	2.4.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 12:57:41	25,0	61,15	0,168	73,41	0,000	0,000	100,0	0,0
43	Size	2.5.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 13:05:36	25,0	77,42	0,134	90,18	0,000	0,000	100,0	0,0
44	Size	2.5.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 13:07:38	25,0	77,79	0,147	91,72	0,000	0,000	100,0	0,0
45	Size	2.5.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 13:09:41	25,0	77,95	0,129	89,96	0,000	0,000	100,0	0,0
46	Size	2.6.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 13:16:31	25,0	104,3	0,099	117,7	0,000	0,000	100,0	0,0
47	Size	2.6.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 13:18:44	25,0	105,4	0,085	116,8	0,000	0,000	100,0	0,0

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T	Z-Ave	Pdl	Pk 1 Mean Int	Pk 2 Mean Int	Pk 3 Mean Int	Pk 1 Area Int	Pk 2 Area Int
				°C	d.nm		d.nm	d.nm	d.nm	Percent	Percent
48	Size	2.6.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 13:20:57	25,0	105,3	0,089	117,3	0,000	0,000	100,0	0,0
50	Size	3.1.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 13:31:35	25,0	36,48	0,333	55,22	5072	0,000	97,9	2,1
51	Size	3.1.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 13:33:48	25,0	36,27	0,331	38,66	279,9	0,000	82,8	17,2
52	Size	3.1.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 13:36:01	25,0	36,57	0,329	47,00	422,7	0,000	89,5	10,5
57	Size	3.2.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:05:42	25,0	40,53	0,203	47,90	4636	0,000	98,7	1,3
58	Size	3.2.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:08:05	25,0	40,77	0,204	49,72	0,000	0,000	100,0	0,0
59	Size	3.2.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:10:28	25,0	40,65	0,212	47,69	4433	0,000	98,1	1,9
60	Size	3.3.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:16:11	25,0	49,61	0,203	61,65	0,000	0,000	100,0	0,0
61	Size	3.3.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:18:23	25,0	49,48	0,200	61,42	0,000	0,000	100,0	0,0
62	Size	3.3.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:20:36	25,0	50,34	0,198	62,46	0,000	0,000	100,0	0,0
63	Size	3.4.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:25:52	25,0	58,57	0,160	69,21	0,000	0,000	100,0	0,0
64	Size	3.4.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:28:05	25,0	58,12	0,163	69,38	0,000	0,000	100,0	0,0
65	Size	3.4.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:30:17	25,0	59,16	0,165	70,18	0,000	0,000	100,0	0,0
66	Size	3.5.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:38:13	25,0	74,95	0,149	88,33	0,000	0,000	100,0	0,0
67	Size	3.5.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:41:06	25,0	75,79	0,149	89,81	0,000	0,000	100,0	0,0
68	Size	3.5.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:44:00	25,0	76,03	0,127	87,93	0,000	0,000	100,0	0,0
69	Size	3.6.1	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:49:59	25,0	112,3	0,210	90,09	0,000	0,000	100,0	0,0
70	Size	3.6.2	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:52:11	25,0	105,4	0,236	99,52	0,000	0,000	100,0	0,0
71	Size	3.6.3	lunes, 9 de noviembre de 2020 14:54:26	25,0	103,5	0,171	111,1	0,000	0,000	100,0	0,0

Figura 40. Resultats creixement NP: 6 fases de creixement i 3 repeticions de cada fase.

10.2.1. Distribució per intensitat

Size Distribution Report by Intensity
v2.2



Sample Details

Sample Name: 1.6 2
SOP Name: GENERAL NANOPARTICLES SIZE.sop
General Notes:

File Name: CREIXEMENT FINAL A... Dispersant Name: Water
Record Number: 18 Dispersant RI: 1,330
Material RI: 1,59 Viscosity (cP): 0,8872
Material Absorbtion: 0,010 Measurement Date and Time: viernes, 6 de noviembre de ...

System

Temperature (°C): 25,0 Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 309,4 Measurement Position (mm): 0,65
Cell Description: Disposable sizing cuvette Attenuator: 2

Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 101,3	Peak 1: 112,6	100,0	35,97
Pdl: 0,085	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,888	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			

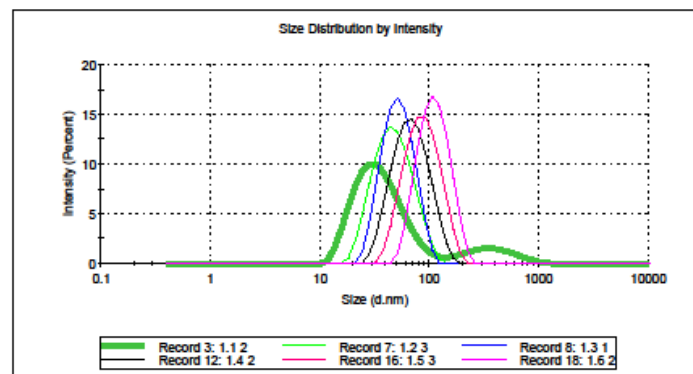


Figura 41. Distribució de mida per intensitat.

10.2.2. Distribució per volum

Size Distribution Report by Volume
v2.2



Sample Details

Sample Name: 1.6 2
SOP Name: GENERAL NANOPARTICLES SIZE.sop
General Notes:

File Name: CREIXEMENT FINAL ... Dispersant Name: Water
Record Number: 18 Dispersant RI: 1,330
Material RI: 1,59 Viscosity (cP): 0,8872
Material Absorbion: 0,010 Measurement Date and Time: viernes, 6 de noviembre ...

System

Temperature (°C): 25,0 Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 309,4 Measurement Position (mm): 0,65
Cell Description: Disposable sizing cuvette Attenuator: 2

Results

	Size (d.nm):	% Volume:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 101,3	Peak 1: 92,36	100,0	34,04
Pdl: 0,085	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,888	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Good**

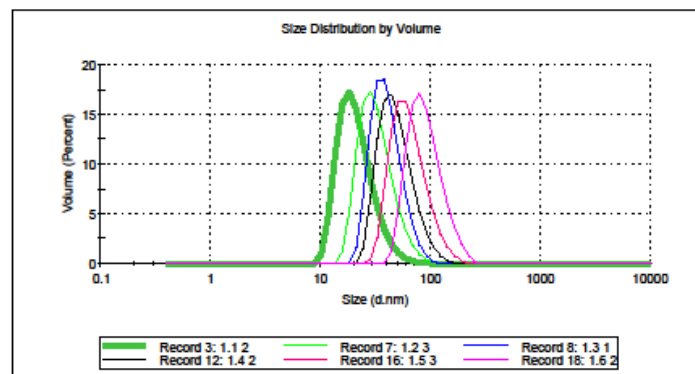


Figura 42. Distribució per volum.

10.2.3. Distribució per número

Size Distribution Report by Number
v2.2



Sample Details

Sample Name: 1.6.2
SOP Name: GENERAL NANOPARTICULES SIZE.sop
General Notes:

File Name: CREIXEMENT FINAL ... Dispersant Name: Water
Record Number: 18 Dispersant RI: 1,330
Material RI: 1,59 Viscosity (cP): 0,8872
Material Absorbion: 0,010 Measurement Date and Time: viemes, 6 de novembre de...

System

Temperature (°C): 25,0 Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 309,4 Measurement Position (mm): 0,65
Cell Description: Disposable sizing cuvette Attenuator: 2

Results

	Size (d.n...	% Number:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 101,3	Peak 1: 71,19	100,0	20,70
Pdi: 0,085	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,888	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			

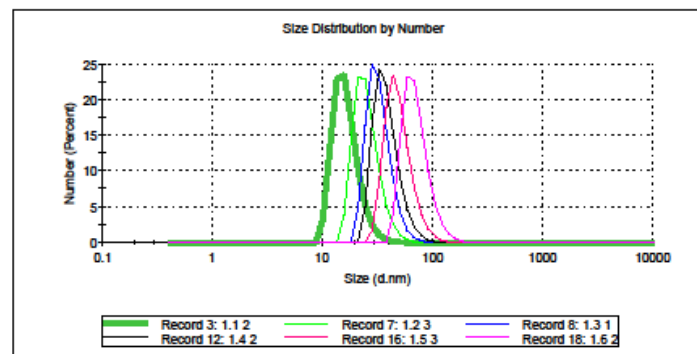


Figura 43. Distribució per nombre.

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

10.3. ESPECTROFOTÒMETRE

10.3.1. ANOVA

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
<i>Fase de creixement</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>		
1	3	1219,2	406,4	1,12		
2	3	1242,2	414,06	0,41		
3	3	1279,6	426,53	2,29		
4	3	1324,2	441,4	14,56		
5	3	1412,8	470,93	4,33		
6	3	1550,6	516,86	26,33		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>ma de cuadr</i>	<i>adados de libert</i>	<i>dio de los cuad</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre fases de la 1-6	25895,27	5	5179,05	633,48	4,21E-14	3,10
Dentro de los grupos	98,10	12	8,17			
Total	25993,38	17				

Figura 44. Anàlisi estadístic entre la longitud d'ona màxima obtinguda en les 6 fases de creixement, en 3 repeticions

11. BIBLIOGRAFIA

- «¿Qué son los nanomateriales? - ECHA». s.d. Accedit 22 novembre 2020.
<https://chemicalsinourlife.echa.europa.eu/es/why-are-nanomaterials-important>.
- Alonso Garrido, Beatriz, i Carmen Casado Santana. 2016. «Dendrímeros: Macromoléculas versátiles con interés interdisciplinar». *Encuentros multidisciplinares* 18 (54): 3.
- Alukha, J., i A. Regmi. 2013. «SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS DE ORO Y DE PLATA OBTENIDAS POR REDUCCION QUIMICA Y ABLACION LASER PARA ESTUDIOS EN RAMAN INTENSIFICADO POR EFECTO DE SUPERFICIE (SERS)» 2050: 1-34.
- Alvarado, Paul, i José Solís. 2010. «Síntesis Sonoquímica de nanocristales de SnO 2». *Informe Científico Tecnológico*, 55-58.
- Anton Paar. s.d. «The principles of dynamic light scattering». Accedit 2 novembre 2020.
<https://wiki.anton-paar.com/au-en/the-principles-of-dynamic-light-scattering/>.
- «Aplicaciones de Nanopartículas de Plata para combatir el Cáncer de Mama – Journal of BioProcess and Chemical Technology». s.d. Accedit 23 abril 2020.
<http://www.biochemtech.uadec.mx/2018/06/25/aplicaciones-de-nanopartículas-de-plata-para-combatir-el-cancer-de-mama/>.
- Bastús, Neus G., Florind Merkoçi, Jordi Piella, i Victor Puentes. 2014. «Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties». *Chemistry of Materials* 26 (9): 2836-46.
<https://doi.org/10.1021/cm500316k>.
- Beer, Christiane, Rasmus Foldbjerg, Yuya Hayashi, Duncan S. Sutherland, i Herman Autrup. 2012. «Toxicity of silver nanoparticles-Nanoparticle or silver ion?» *Toxicology Letters* 208 (3): 286-92. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2011.11.002>.
- Bibliogr, Trabajo, Fico D E F I N D E Grado, Memoria Para, L A Obtenci, Tulo D E Grado, E N Farmacia, i Presentado Por. 2016. «Sistemas Nano-Dispersos Para Liberación».
- Blandón, L., M. V. Vázquez, E. Boannini, i B. Ballarin. 2015. «Síntesis electroquímica de nanopartículas de plata en presencia de un surfactante neutro». *Afinidad* 71: 48-52.
- Bolaños, Néstor A, Rodríguez Tutores, José Antonio, García Lorente, Eva Gutiérrez, i Berasategui Pamplona. 2016. «Desarrollo de Nanopartículas de Plata mediante Magnetron Sputtering para Aplicación en Biosensores».
<https://pdfs.semanticscholar.org/37db/e7a9806f80548907f031e4a70f7f08ac6c01.pdf>.
- Britto, Fiona M, i Guillermo R Castro. s.d. «Nanotecnología, hacia un nuevo portal científico-tecnológico». Accedit 14 febrer 2020.
<http://baneromics.blogspot.com.ar/2011/07/made-in-new-zealand-art-of-nano-locally.html>.
- Bruce J. Berne, Robert Pecora. s.d. «Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics».

- Camelino, Sebastián Omar, Mariana Minchiotti, Raúl Bariles, Roger López Padilla, i Jerónimo Colazo. 2018. «Optimización de un procedimiento para la determinación de oro mediante espectrofotometría UV/Vis». *Revista Materia* 23 (2): 2-8. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0342>.
- Carrillo-Carrión, C. 2011. «Aportaciones de los puntos cuánticos a la nanociencia y nanotecnología analítica». Universidad de Córdoba, Servicio de Publicaciones. <http://hdl.handle.net/10396/5718>.
- Castagnino, Juan M. 2007. «Técnicas, materiales y aplicaciones en nanotecnología». *Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana* 41 (2): 189-91.
- Chamé, Karely Fernández. 2013. «Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas». *Tesis de maestría*, 87.
- Chen, X., i H. J. Schluesener. 2008. «Nanosilver: A nanoproduct in medical application». *Toxicology Letters* 176 (1): 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.10.004>.
- «Comprendiendo y desafiando los límites de la técnica DLS – guíalab». s.d. Accedit 14 novembre 2020. <https://www.guialab.com.ar/notas-tecnicas/comprendiendo-y-desafiando-los-limites-de-la-tecnica-dls/>.
- Cristian, Thayla, Fonseca Marson, i Rafael José Pereira De Almeida. s.d. «OS VITRAIS DA CATEDRAL DE NOTRE-DAME DE CHARTRES».
- «Diámetro hidrodinámico – fritsch.de». s.d. Accedit 13 novembre 2020. <https://www.fritsch.es/medicion-de-particulas/conocimientos-de-fritsch/diametro-hidrodinamico/>.
- Dibrov, Pavel, Judith Dzioba, Khoosheh K Gosink, i Claudia C Ha. 2002. «Chemiosmotic Mechanism of Antimicrobial Activity of Ag α in *Vibrio cholerae*» 46 (8): 2668-70. <https://doi.org/10.1128/AAC.46.8.2668>.
- «Dispersión dinámica de luz (DLS): una introducción». s.d. Accedit 22 novembre 2020. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=16774>.
- Eduardo, César, García Ortiz, San Luis Potosí, i S L P México. 2018. «Efectos lineales y no-lineales en sistemas plasmónicos Tesis profesional Luis Enrique Rocha Arredondo Dra . Amparo Rodríguez Cobos».
- «Esquema de un espectrofotómetro | Química Orgánica». s.d. Accedit 3 novembre 2020. <http://www.quimicaorganica.net/esquema-espectrofotometro.html>.
- Felipe Díaz del Castillo -, Mtro R, -facultad DE Estudios Superiores Cuautitlán, i M I en Felipe Díaz del Castillo Rodríguez. 2012. «Fes-Cuautitlán Departamento De Ingeniería Introducción a Los Nanomateriales».
- Feynman, Richard P. s.d. «There's Plenty of Room at the Bottom». Accedit 14 febrer 2020. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.htmlwith>.
- Friederici M., German. 2013. «Nanopartículas de Au y Pd: Síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas», 190.
- Fuentes, Ana Silvina. 2015. «Síntesis de nanoestructuras metálicas depositadas sobre grafito pirolítico altamente Estudio de sus propiedades electrocatalíticas», 7-25.

Optimització de la tècnica “Dynamic Light Scattering” (DLS) per a l’anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

- Fúnez, Alicia Ávalos. 2017. «Evaluación “In vitro” e “in vivo” de la seguridad de nanopartículas de plata», 1-265.
- G. Schmid, Nanoparticles: From theory to application. (2004). Weinheim: Wiley-VCH. s.d.
Nanoparticles: From Theory to Application.
<https://books.google.es/books?hl=ca&lr=&id=U25c9bh8GI4C&oi=fnd&pg=PT6&dq=G.+Schmid,+Nanoparticles:+From+theory+to+application.&ots=n9dQmCVzNB&sig=bP9sWI--jTb8dQIFBEuSWjhJHcE#v=onepage&q=G.Schmid%2C+Nanoparticles%3A+From+theory+to+application.&f=false>.
- García Martínez, Javier, Gonzalo Abellán, Adela I. Carrillo, i Noemi Linares. 2007.
«Nanomateriales para aplicaciones avanzadas.» *Actas 2006-2007* 48 (C): 1-10.
- Gerardo, Leyva Gómez. 2013. «Nanopartículas de plata: tecnología para su obtención, caracterización y actividad biológica». *INVESTIGACIÓN INVESTIGACIÓN INVESTIGACIÓN Revista Mexicana de Física* 2 (1): 5. www.medigraphic.org.mx.
- Gómez-Garzón, Martha. 2018. «Nanomateriales, Nanopartículas y Síntesis verde». *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía* 27 (2): 75-80.
<https://doi.org/10.31260/repertmedcir.v27.n2.2018.191>.
- Gómez Villarraga, Fernando. 2016. «Nanopartículas Metálicas Y Sus Aplicaciones». *Portal Innovación y ciencia.*
https://innovacionyciencia.com/documentos/nanoparticulas_metalicas_y_sus_aplicaciones.pdf.
- Gutiérrez, Alicia B. 2005. «Elementos críticos para el análisis de la reproducción social en y de la pobreza». *Arxius de Ciències Socials*, núm. 12-13: 111-27.
- Gutiérrez, Claudia E. Wing. 2005. «Las NANOPARTÍCULAS : pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen?» *Contacto Nuclear*, 24-29. <http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/39NANOPARTICULAS.pdf>.
- Haider, Adnan, i Inn Kyu Kang. 2015. «Preparation of silver nanoparticles and their industrial and biomedical applications: A comprehensive review». *Advances in Materials Science and Engineering* 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/165257>.
- «Instrumentos LS | Introducción». s.d. Accedit 13 novembre 2020.
<https://lsinstruments.ch/en/theory/dynamic-light-scattering-dls/introduction>.
- «Instrumentos LS | Teoría». s.d. Accedit 13 novembre 2020.
<https://lsinstruments.ch/en/theory/dynamic-light-scattering-dls/theory>.
- Instruments, Malvern. 2008. «Zetasizer μ V User Manual», núm. 1.
- Jaimes, M. José del C., D. Isabel C. Ríos, i S. Carlos A. Severiche. 2017. «Nanotecnología y sus aplicaciones en la industria de alimentos». *Revista Alimentos Hoy* 25 (41): 51-76.
<http://www.alimentoshoy.acta.org.co/index.php/hoy/article/viewFile/448/366%0Ahttp://alimentoshoy.acta.org.co/index.php/hoy/article/download/448/366%0D>.
- Jingbo Louise Liu; Sajid Bashir. s.d. *Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy*. Accedit 16 febrer 2020.
- Johana Torres Romero, Lady. 2018. «“Docente-nano»: una alternativa para la divulgación del concepto de nanomateriales en la educación media”».

Optimització de la tècnica "Dynamic Light Scattering" (DLS) per a l'anàlisi de nanopartícules de plata (AgNP).

- Jr, C. P. P., i F. J. Owens. 2003. «Introduction to Nanotechnology». *Introduction to Nanotechnology*, 1-7. <https://doi.org/10.1108/S0749-742320160000019022>.
- «LA COPA DE LICURGO, NANOTECNOLOGÍA EN LA ANTIGUA ROMA – GABRIEL ROSSELLÓ, ESCRITOR». s.d. Accedit 5 abril 2020. <https://gabrielrosselloblog.wordpress.com/2017/05/26/la-copa-de-licurgo-nanotecnologia-en-la-antigua-roma/>.
- Leyva Gómez wwwmedigraphicorgmx, Gerardo. s.d. «Volumen 2 Número 1 Enero-Abril 2013». Accedit 13 febrer 2020. www.medigraphic.org.mx.
- Liengme, Bernard V., Vlad Stolojan, Michael Banks, Claudia Tanja Mierke, Sibel Başkal, Young S. Kim, Marilyn E. Noz, et al. 2015. «Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por espectroscopia de infrarrojos (FT-IR), UV-Vis, absorción atómica de llama (FAAS) y microscopía de barrido electrónico (SEM)»
- Liz-marz, Luis M. 2004. «Nanometals »; núm. February: 26-31.
- López Fernández, Vicente. 2009. «Nanomateriales basados en carbono», 266.
- Maestro, Jose MAria Alameda, i Jose Ignacio MArtin CARbajo. 2012. «Aplicaciones Industriales de la Nanotecnología». *Universidad de Oviedo*, 92.
- Malvern, i M Instruments. 2011. «Dynamic Light Scattering : An Introduction in 30 Minutes». *Technical Note MRK656-01*, 1-8.
- Manuel, Juan, García Arcos, Rafael Hoyos Manchado, Rafael Iigo Roció, Escudero Ávila, Inés Maldonado Lasunción, i Javier Revello Sánchez. s.d. «MOLEQLA: REVISTA DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE». Accedit 14 febrer 2020. <http://www.upo.es/MoleQla>.
- Martin Gago, J.a. 2003. «La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas». *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*, 519-40.
- Martín, Nazario. 2011. «Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos». *Arbor* 187 (EXTRA): 115-31. <https://doi.org/10.3989/arbor.2011.extran1117>.
- Martinez, Ignacio. 2019. «Síntesis de gelantes que poseen un puente disulfuro para el auto-ensamblaje de nanopartículas en medio acuoso».
- «material nanoestructurado». s.d. Accedit 20 febrer 2020. <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371>.
- «Media global acumulada promedio Z o tamaño de pico. ¿Qué es mejor en DLS?» s.d. Accedit 14 novembre 2020. <http://www.materials-talks.com/blog/2014/07/10/faq-peak-size-or-z-average-size-which-one-to-pick-in-dls/>.
- Medina, Miguel E., Luis E. Galván, i Rosa E. Reyes. s.d. «Las Nanopartículas Y El Ambiente», 49-58.
- Medina, Miguel E, Luis E Galván, i Rosa E Reyes. s.d. «Nota Técnica LAS NANOPARTÍCULAS Y EL MEDIO AMBIENTE».
- Mendez, Miguel Angel Aguilar. 2009. «Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata: efecto sobre Colletotrichum gloesporioides», 90.
- Minerva Sánchez Moreno. 2017. «Módulo De Química Inorgánica E Ingeniería Química Nanopartículas De Plata : Preparación , Caracterización Y Propiedades Con».

- Muryadi, Agustanico Dwi. 2017. «Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata empleando el extracto de las hojas de Matico (Piper aduncum) como un agente reductor» 3 (1): 1-14.
- Nanoparticles, Synthesis O F, Their Application, i I N Animal. s.d. «Síntesis de nanopartículas y su aplicación en la nutrición animal» 11: 85-90.
- Para Oxidación De La Glucosa, Bimetálicas LA, i Para EL Obtener Grado De. 2017. «Influencia De Las Condiciones De Síntesis Sobre La Orientación Cristalográfica De Nanopartículas».
- Pizarro, J M. 2015. «Capas electrónicas en nanopartículas», 4-10.
- Pombo Barros, V., i V. Goyanes Villaescusa. 2011. «Puntos cuánticos: nueva aportación de la nanotecnología en investigación y medicina». *Revista complutense de ciencias veterinarias* 5 (1): 69-102. <https://doi.org/10.5209/RCCV.23434>.
- Prospectiva, Estudio D E. 2020. «NANOTECNOLOGÍAS EN ESPAÑA EN EL HORIZONTE 2020», núm. 2010: 1-5.
- Ramón, Bladimir, Natalia Hernadez, i José Ramón Sarasua. 2013. «Comparative study of the physico-mechanical properties of composites with carbon nanofibres (CNF) and multiwall carbon nanotube (MWCNT) in a polyether sulfone (PES) matrix». *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 33 (1): 54-65.
- Real Sociedad Española de Química., Miguel. 1990. «Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas». *Anales de la Real Sociedad Española de Química, ISSN 1575-3417, N.º. 1, 2009, págs. 33-41*, núm. 1: 33-41. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2931286>.
- Renau-piqueras, Jaime, i Magdalena Faura. 1965. «Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido». *Centro de investigación hospital «La Fé»*, 73-92.
- Rioja, Universidad de La. 2012. «Instrumentos para la medida práctica del color», 1-24. https://www.unirioja.es/cu/fede/color_de_vino/capitulo05.pdf.
- River, Omoto. 2017. «2016» 73 (4): 1411-16.
- Rocío Coutiño, Elda del, Lucerito Ávila, i Omar Arroyo Helguera. 2017. «nanopartículas de plata: Mecanismos de entrada, toxicidad y estrés oxidativo». *Revista de Educación Bioquímica* 36 (2): 39-54.
- Ronson. 2012. «Uv/Vis/Ir Spectroscopy Analysis of Nanoparticles». *nanoComposix* 1 (1): 1-6.
- Roucoux, Alain, Jürgen Schulz, i Henri Patin. 2002. «Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?» *Chemical Reviews* 102 (10): 3757-78. <https://doi.org/10.1021/cr010350j>.
- Ruiz Gallardo, Oriol. 2015. «Nanomateriales y salud laboral. Estudio del impacto económico de una propuesta de solución reglamentaria», 1-97.
- Ruiz, Javier. 2018. «Introducción a la nanotecnología y los nanomateriales. normativa vigente». <https://www.uah.es/export/sites/uah/es/conoce-la-uah/organizacion-y-gobierno/servicios-universitarios/servicio-de-prevencion/.galleries/documentos/Nanomateriales-FREMAP.pdf>.
- Santana, Carlos. 2013. «Funcionalización de nanotubos de carbono para aplicaciones medicas».

- Santana, Eduardo. 2015. «Investigación de Fibras De Polipropileno Aditivas Con Nanoparículas De Plata Para La Mejora De Propiedades Bioactivas En El Sector Textil», 399. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/21065/tesisUPV3999.pdf?sequence=1>.
- Scott, L. Katheleen. 2013. «Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas». *Ekp* 13 (3).
- Sifontes, Ángela B., Luis Melo, Carlos Maza, Juan J. Mendes, Marta Mediavilla, Joaquín L. Brito, Tamara Zoltan, i Alberto Albornoz. 2010. «Preparation of silver nanoparticles in the absence of polymer stabilizers». *Quimica Nova* 33 (6): 1266-69. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600009>.
- «Síntesis y evaluación de nanomateriales metálicos fluorescentes como marcadores en el desarrollo de inmunoensayos». 2013.
- Smokers, Carboxyhemoglobin levels in. 2007. «SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS Y SU IMPLEMENTACIÓN COMO FERROFLUIDOS». *Ятyаmаm* вы12у (235): 245.
- Sorrivas, Viviana, Alfonsina Morales, i María Yañez. 2014. «Fundamentos de la Microscopía Electrónica». *Principios y prácticas de la Microscopía Electrónica*, 57-99. <https://www.bahia blanca-conicet.gob.ar/biblioteca/principios-practica-microscopia-electronica.pdf>.
- Stetefeld, Jörg, Sean A Mckenna, i Trushar R Patel. s.d. «Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences». <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>.
- «Tasa de recuento derivado - intensidad de dispersión media - Zetasizer». s.d. Accedit 14 noviembre 2020. <https://www.materials-talks.com/blog/2015/06/11/derived-count-rate-what-is-it/>.
- Tietze, Rainer, Jan Zaloga, Harald Unterweger, Stefan Lyer, Ralf P. Friedrich, Christina Janko, Marina Pöttler, i Stephan Dürr. 2015. «Magnetic nanoparticle-based drug delivery for cancer therapy». *Biochemical and Biophysical Research Communications* 468 (3): 463-70. <https://doi.org/10.1016/J.BBRC.2015.08.022>.
- Torres, Lady, i Álvaro Duarte-Ruiz. 2018. «"Docente-Nano": Una Alternativa Para La Divulgación Del Concepto De Nanomateriales En La Educación Media». *Momento 0* (56E): 81-95.
- Vallejo, Sábél Santibáñez. 2012. «Síntesis de nanopartículas plata-sílice a través de un».
- Vega-Baudrit, José, Ricardo Alvarado-Meza, i Federico Solera-Jiménez. 2014. «Synthesis of silver nanoparticles using chitosan as a coating agent by sonochemical method». *Avances en Quimica* 9 (3): 125-29.
- Villalonga Santana, Reynaldo, i José Manuel Pingarrón Carrazón. 2016. «Nuevos nanomateriales para el diseño de Biosensores Electroquímicos y Sistemas de liberación controlada».
- Who, 2014. 2015. «Potencial de Nanopartículas de plata - Ultrasonido». *Nhk技研* 151: 10-17. <https://doi.org/10.1145/3132847.3132886>.
- Zanella, Rodolfo. 2014. «Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño». *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología* 5 (1): 69-81. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>.

