

## Trabajo final de grado

**Estudio:** Grado en Ingeniería Química

**Título:** Síntesis verde de nanopartículas de hierro cero: condiciones de síntesis para obtener nanopartículas idóneas para integrar en envases alimentarios.

**Documento:** Memoria

**Alumno:** Juan López Lizán

**Tutor:** Núria Fiol Santaó

**Departamento:** Ingeniería química, agraria y tecnología agroalimentaria

**Área:** Ingeniería Química

**Convocatoria (mes/año):** Septiembre/2023



## INDICE

I.	AGRADECIMIENTOS:	1
II.	RESUMEN	2
III.	PALABRAS CLAVE Y ABREVIATURAS	4
1.	INTRODUCCIÓN	5
1.1.	ANTECEDENTES	5
1.1.1.	Los problemas con el plástico:	5
1.1.2.	Las medidas tomadas:	6
1.1.3.	Las alternativas. Envases inteligentes:	8
1.2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
1.2.1.	Nanomateriales:	9
1.2.2.	Nanopartículas de hierro cerovalente:	10
1.2.3.	Formacion de nanoparticulas i síntesis verde:	11
1.2.4.	Medidor de nanopartículas:	11
1.2.5.	RSM:	12
1.2.6.	Esferificación con alginato sódico:	13
1.2.7.	Nanofibras:	14
1.2.8.	ICP-MS:	14
1.3.	OBJETIVOS	16
1.4.	ALCANCE	17
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	18
2.1.	Materiales	18
2.1.1.	Reactivos:	18
2.1.2.	Equipo:	22
2.2.	Métodos	28
2.2.1.	Metodología general para la síntesis verde de nano partículas de hierro cero:	28
2.2.2.	Síntesis verde de nano partículas de hierro cero usando condiciones bibliográficas:	32
2.2.3.	Estudio sobre el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de hierro cero:	34
2.2.4.	Estudio sobre el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando la concentración de agente estabilizante:	36

2.2.5.	Síntesis verde de nano partículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro: .....	38
2.2.6.	Muestras para la búsqueda de las condiciones óptimas para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero mediante un modelo RSM: .....	39
1.1.1.	Síntesis verde de nano partículas de hierro cero usando condiciones óptimas obtenidas por el modelo: .....	41
1.1.2.	Estudio de las distintas formas de aplicación de las nanopartículas sobre el papel: 43	
1.1.3.	Aplicación de las nanopartículas sobre el papel: .....	46
2.	RESULTADOS .....	49
2.1.	Síntesis verde de nano partículas de hierro cero usando condiciones bibliográficas: .....	49
2.2.	Estudio sobre el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de hierro cero: .....	51
2.3.	Estudio sobre el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando la concentración de agente estabilizante: .....	55
2.4.	Síntesis verde de nano partículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro: .....	59
2.5.	Muestras para la búsqueda de las condiciones óptimas para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero mediante un modelo RSM: .....	65
2.6.	Resultados del modelo de optimización: .....	75
2.7.	Síntesis verde de nano partículas de hierro cero usando condiciones óptimas obtenidas por el modelo: .....	79
2.8.	Estudio de las diferentes formas de aplicación de las nanopartículas sobre el papel: .....	83
2.9.	Aplicación de las nanopartículas sobre el papel: .....	90
2.10.	Resultados del análisis por ICP-MS: .....	92
3.	DISCUSIÓN .....	93
4.	CONCLUSIONES: .....	96
5.	PRESUPUESTO Y PLANIFICACIÓN: .....	98
6.	REFERENCIAS: .....	100

## INDICE DE FIGURAS:

<b>Figura 1:</b> Los 17 objetivos de la agenda 2030 (ONU, 2015).....	6
<b>Figura 2:</b> Los 12 principios de la química verde (Aryal, 2022).....	7
<b>Figura 3:</b> Estructura “core-shell” de las nanopartículas de hierro cerivalente (O’Carroll, Sleep, Krol, Boparai , & Kocur, 2012).....	10
<b>Figura 4:</b> Posible hipersuperficie obtenible mediante RSM (Gil Martínez, 2019).....	13
<b>Figura 5:</b> Distintos puntos que componen el modelo (Wang, 2018).....	13
<b>Figura 6:</b> Bote de cloruro de hierro III.....	18
<b>Figura 7:</b> Bote de ácido tánico.....	19
<b>Figura 8:</b> Bote de citrato de sodio.....	19
<b>Figura 9:</b> Bote de alginato de sodio.....	20
<b>Figura 10:</b> Bote de cloruro cálcico.....	20
<b>Figura 11:</b> Nanofibras de celulosa (AIDANANO).....	21
<b>Figura 12:</b> Balanza de precisión.....	22
<b>Figura 13:</b> Agitador magnético.....	22
<b>Figura 14:</b> Micropipetas.....	22
<b>Figura 15:</b> Baño termostático.....	23
<b>Figura 16:</b> Agitador de la casa JP Selecta.....	23
<b>Figura 17:</b> Agitador de la casa Velp.....	23
<b>Figura 18:</b> Centrifugadora.....	24
<b>Figura 19:</b> Recipientes especiales para la centrifugadora.....	24
<b>Figura 20:</b> Zetasizer.....	24
<b>Figura 21:</b> A la izquierda, la cubeta para los análisis de tamaño, a la derecha, la cubeta para los análisis de estabilidad.....	25
<b>Figura 22:</b> A la izquierda, el documento PDF resultante en un análisis de tamaño, a la derecha, el documento resultante en un análisis de estabilidad.....	25
<b>Figura 23:</b> Pulverizador.....	26
<b>Figura 24:</b> Dispensor.....	26
<b>Figura 25:</b> Aplicador.....	27
<b>Figura 26:</b> Montaje utilizado en una de las síntesis.....	29
<b>Figura 27:</b> A la izquierda, los recipientes especiales para la centrifugadora repletos de agua para compensar los espacios vacíos, a la izquierda, los recipientes con las muestras.....	30
<b>Figura 28:</b> La centrifugadora con todas las posiciones ocupadas.....	30
<b>Figura 29:</b> Ranura para incorporar las cubetas y proceder a realizar los análisis.....	31
<b>Figura 30:</b> Montaje utilizado en la síntesis realizada en condiciones encontradas en la bibliografía.....	33
<b>Figura 31:</b> A la izquierda, la muestra diluida 10 veces, a la derecha la muestra diluida 100 veces.....	33
<b>Figura 32:</b> Montaje para la síntesis a temperatura ambiente.....	35
<b>Figura 33:</b> Montaje para la síntesis de nanopartículas de hierro cero usando agitadores magnéticos como sustitutos del baño termostático.....	37
<b>Figura 34:</b> Montaje para la síntesis simultánea de dos muestras.....	40
<b>Figura 35:</b> Montaje usando el Erlenmeyer.....	42
<b>Figura 36:</b> A la izquierda, las nanopartículas y el alginato se homogeneizan sobre el agitador magnético mientras se elimina el oxígeno de la solución de cloruro cálcico, a la	

derecha, la solución de cloruro cálcico lista sobre el agitador para que se inicie la esferificación.....	44
<b>Figura 37:</b> Mezcla de las nanofibras y las nanopartículas. ....	46
<b>Figura 38:</b> Aplicador justo antes de aplicar la mezcla sobre el papel. ....	47
<b>Figura 39:</b> Mezcla diluida junto a la jeringuilla. ....	47
<b>Figura 40:</b> A la izquierda la mezcla antes de ser aplicada sobre el papel blanco, a la derecha, la mezcla antes de ser aplicada sobre el papel marrón. ....	48
<b>Figura 41:</b> Informe sobre partículas sedimentándose.....	50
<b>Figura 42:</b> Muestras resultantes de las síntesis del estudio de temperatura. ....	53
<b>Figura 43:</b> Ligero tono morado en muestra diluida. ....	53
<b>Figura 44:</b> Tono verdoso en muestras diluida.....	64
<b>Figura 45:</b> Relación entre los valores de las variables y el tamaño de las nanopartículas. ....	75
<b>Figura 46:</b> Gráfica de superficie para el tamaño manteniendo fijo el valor del citrato sódico. ....	76
<b>Figura 47:</b> Relación entre los valores de las variables y el potencial Zeta de las nanopartículas. ....	76
<b>Figura 48:</b> Gráfica de superficie para el potencial Zeta manteniendo fijo el valor del ácido tánico. ....	77
<b>Figura 49:</b> Gráficos obtenidos de los análisis de estabilidad de la muestra en condiciones óptimas. ....	81
<b>Figura 50:</b> Esferas recién almacenadas. ....	83
<b>Figura 51:</b> Esferas al cabo de unos días. ....	83
<b>Figura 52:</b> Esferificación con alginato sódico disuelto únicamente en nanopartículas: 84	
<b>Figura 53:</b> Esferificación utilizando nanopartículas. Muestra fotografiada al cabo de una semana.....	85
<b>Figura 54:</b> Mezcla de nanopartículas y alginato pulverizada sobre cloruro cálcico. ....	86
<b>Figura 55:</b> Precipitado de la centrifugación tras la pulverización. ....	86
<b>Figura 56:</b> Película formada por una mezcla de nanopartículas de hierro cero y alginato sódico. ....	87
<b>Figura 57:</b> Película formada por una mezcla de nanopartículas de hierro cero y alginato sódico pasadas 48 horas.....	87
<b>Figura 58:</b> Película formada por una mezcla de nanopartículas de hierro cero y nanofibras de celulosa.....	88
<b>Figura 59:</b> Película formada por una mezcla de nanopartículas de hierro cero y nanofibras de celulosa pasadas 48 horas. ....	88
<b>Figura 60:</b> Primera aplicación de las nanopartículas sobre el papel.....	90
<b>Figura 61:</b> Mezcla aplicada sobre papel marrón.....	91
<b>Figura 62:</b> Mezcla aplicada sobre papel blanco.....	91
<b>Figura 63:</b> A la izquierda, el papel blanco envasado, a la derecha el papel marrón envasado. ....	91
<b>Figura 64:</b> Resultados del análisis por ICP-MS. ....	92
<b>Figura 65:</b> Diagrama de Gantt del trabajo. ....	98

## INDICE DE TABLAS:

<b>Tabla 1:</b> Condiciones bibliográfica para la síntesis de nanopartículas hierro cero.....	32
<b>Tabla 2:</b> Condiciones del estudio sobre el efecto de la temperatura.....	34
<b>Tabla 3:</b> Condiciones del estudio de la temperatura con aumento de agente estabilizante.....	36
<b>Tabla 4:</b> Condiciones para la síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro. ....	38
<b>Tabla 5:</b> Valores de las distintas variables. ....	39
<b>Tabla 6:</b> Muestras para llevar a cabo el modelo RSM .....	39
<b>Tabla 7:</b> Condiciones para la síntesis de la muestra 1-11 .....	41
<b>Tabla 8:</b> Condiciones para la síntesis de la muestra 1-10 .....	41
<b>Tabla 9:</b> Resultados del análisis de tamaño para la síntesis de nanopartículas de hierro cero en condiciones bibliográficas: Hierro 0,05 M, citrato sódico 180 mM, ácido tánico 4,1 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2. ....	49
<b>Tabla 10:</b> Resultados del análisis de tamaño para el estudio sobre el efecto de la temperatura en las síntesis de nanopartículas de hierro cero. Condiciones: Hierro 0,05 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 8,2 mM, 20°C-100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2. ....	51
<b>Tabla 11:</b> Resultados del análisis de estabilidad para el estudio sobre el efecto de la temperatura en las síntesis de nanopartículas de hierro cero. Condiciones: Hierro 0,05 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 8,2 mM, 20°C-100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2. ....	52
<b>Tabla 12:</b> Resultados detallados del análisis de estabilidad de la muestra 3.....	53
<b>Tabla 13:</b> Efectos del tiempo sobre la muestra 3. ....	54
<b>Tabla 14:</b> Resultados del análisis de tamaño para el estudio sobre el efecto de la temperatura en las síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando la concentración de agente estabilizante. Condiciones: Hierro 0,05 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 20°C-100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.....	55
<b>Tabla 15:</b> Resultados del análisis de estabilidad para el estudio sobre el efecto de la temperatura en las síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando la concentración de agente estabilizante. Condiciones: Hierro 0,05 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 20°C-100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.....	56
<b>Tabla 16:</b> Resultados del análisis de tamaño para la síntesis verde de nano partículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro. Condiciones: Hierro 0,5 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 75°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2. ....	59
<b>Tabla 17:</b> Resultados del análisis de tamaño para la síntesis verde de nano partículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro. Condiciones: Hierro 0,5 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2. ....	59
<b>Tabla 18:</b> Resultados del análisis de estabilidad para la síntesis verde de nano partículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro. Condiciones: Hierro 0,5 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 75°C, sin	

presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2. ....	60
<b>Tabla 19:</b> Resultados del análisis de estabilidad para la síntesis verde de nano partículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro. Condiciones: Hierro 0,5 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2. ....	60
<b>Tabla 20:</b> Recopilación de los análisis de estabilidad de todas las muestras sintetizadas a 75°C hasta este punto del trabajo. En verde, las muestras estables, en rojo, las inestables. ....	61
<b>Tabla 21:</b> Recopilación de los análisis de estabilidad de todas las muestras sintetizadas a 100°C hasta este punto del trabajo. En verde, las muestras estables, en rojo, las inestables. ....	63
<b>Tabla 22:</b> Valores que pueden asumir las variables. ....	65
<b>Tabla 23:</b> Resultados del análisis de tamaño de la muestra para el punto central. ....	65
<b>Tabla 24:</b> Resultados de los análisis de tamaño de las muestras para los puntos estrella. ....	66
<b>Tabla 25:</b> Resultados de los análisis de tamaño de las muestras para los puntos axiales. ....	68
<b>Tabla 26:</b> Resultados del análisis de estabilidad de la muestra para el punto central. ....	69
<b>Tabla 27:</b> Resultados de los análisis de estabilidad de las muestras para los puntos estrella. ....	70
<b>Tabla 28:</b> Resultados de los análisis de estabilidad de las muestras para los puntos axiales. ....	72
<b>Tabla 29:</b> Valores medios utilizados para llevar a cabo el modelo de optimización. ....	73
<b>Tabla 30:</b> Resultados de los análisis de tamaño y estabilidad de las dos combinaciones de variables consideradas como posibles condiciones óptimas. ....	78
<b>Tabla 31:</b> Resultados del análisis de tamaño para la síntesis de nanopartículas de hierro cero en condiciones bibliográficas: Hierro 0,05 M, citrato sódico 180 mM, ácido tánico 16,4 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2. ....	79
<b>Tabla 32:</b> Resultados del análisis de estabilidad para la síntesis de nanopartículas de hierro cero en condiciones bibliográficas: Hierro 0,05 M, citrato sódico 180 mM, ácido tánico 16,4 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2. ....	80
<b>Tabla 33:</b> Resultados del análisis de tamaño de la síntesis de 200 ml de muestra en condiciones óptimas. ....	82
<b>Tabla 34:</b> Resultados del análisis de estabilidad de la síntesis de 200 ml de muestra en condiciones óptimas. ....	82
<b>Tabla 35:</b> Presupuesto orientativo del proyecto. Impuestos no repercutidos. ....	99



## I. AGRADECIMIENTOS:

Principalmente, me gustaría agradecer este trabajo a la Dra. Núria Fiol Santaló, mi tutora en este proyecto, que me ha acompañado y orientado en todo momento, al Dr. Roberto Juan Aguado García, por su ayuda con los modelos RSM, al equipo de LEPAMAP, por su ayuda en la aplicación de las nanopartículas sobre el papel, y a Dr. Jordi Bayer Resplandis, quien me ha guiado a la hora de darle una buena presentación a este trabajo.

Quiero también agradecer a todos mis compañeros de clase, los cuales han conseguido que estos cuatro años hayan sido realmente amenos y más importante aún, divertidos.

Por supuesto, muchísimas gracias a Mónica, quien no solo me ayudo a entender cómo funcionaba el nuevo impuesto sobre el plástico, sino que también me enseñó a utilizar correctamente Microsoft Word.

Y Por último, quiero agradecer a mi familia, que no solo se han encargado de cubrir todos los gastos que han supuesto estos estudios, como llevan haciendo toda mi vida con cualquier gasto, sino que me han brindado todo el apoyo que he necesitado, de manera totalmente incondicional.

## II. RESUMEN

El primer paso en este trabajo, consistió en realizar una síntesis verde de nanopartículas de hierro cero usando ácido tánico y citrato de sodio como agentes estabilizadores i reductores respectivamente. Este primer experimento se llevó a cabo con condiciones encontradas en la bibliografía, siendo estas una solución de hierro al 0,05M y otra de ácido tánico al 4,1 mM junto con citrato de sodio al 180 mM, relación de volúmenes entre la solución de hierro y la solución de agentes reductor y estabilizante de 2/3, temperatura a 100°C y sin presencia de oxígeno.

Las partículas formadas resultaron ser demasiado grandes, y los informes detectaban sedimentaciones. Otro obstáculo, independiente a los resultados obtenidos, a tener en cuenta para futuras pruebas fue la temperatura, ya que el hecho de tener que calentar las muestras hasta los 100°C resultó ser una gran pérdida de tiempo, por no hablar de que en un proceso a mayor escala representaría también un uso importante de energía, peligrando así el título de síntesis verde. Por estos motivos, se decidió aumentar la cantidad de agentes reductor y estabilizante, además de realizar estudios sobre el efecto de la temperatura y comprobar si era viable trabajar a temperaturas menores a los 100°C.

El siguiente paso consistió en un estudio de la temperatura, realizando 5 muestras en las mismas condiciones que el experimento inicial, pero doblando la concentración de los agentes reductor y estabilizante y a diferentes temperaturas cada una: 20, 50, 75, 85 y 100°C. Además, se analizó una de las muestras por segunda vez transcurrido un tiempo, para comprobar si este era una variable a tener en cuenta en la formación de las nanopartículas.

Los resultados mostraron como la temperatura no afectaba a la estabilidad pero si al tamaño, ya que solo se formaron nanopartículas del tamaño deseado en la muestra a 100°C. No obstante, para descartar por completo la posibilidad de realizar la prueba a una temperatura diferente, se repitió el estudio sobre el efecto de la temperatura, doblando una vez más el agente estabilizante, pero dejando intactas el resto de condiciones.

Este segundo estudio mostró que se podía alcanzar el tamaño deseado a partir de los 75°C, pero no la estabilidad. Se optó por llevar a cabo dos versiones del siguiente paso en el trabajo, una de las versiones a 100°C, la otra a 75°C, para posteriormente comparar resultados y poder descartar con seguridad las síntesis realizadas a menos de 100°C.

Se procedió a iniciar las pruebas para poder realizar un modelo RSM y escoger las condiciones óptimas para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero. Estas pruebas consistieron en diferentes combinaciones de tres variables: la concentración de hierro, la concentración de ácido tánico y la concentración de citrato de sodio. Se empezó por una síntesis en la que se aumentó 10 veces la concentración de hierro respecto a otras pruebas. Como se ha mencionado anteriormente, esta muestra se realizó a dos temperaturas distintas. Después de comparar los resultados, se descartó por completo la síntesis a temperaturas menores a 100°C

Después de descartar otras temperaturas se prepararon las pruebas para diseñar el modelo RSM, formado por 15 puntos, es decir, 15 muestras. Estas muestras consistían en variaciones de las tres variables mencionadas anteriormente, teniendo cada una tres valores distintos, cada uno valiendo el doble que el anterior.

Obtenido el modelo, se pudo decidir cuáles eran las condiciones óptimas para obtener los resultados deseados, y se llevó a cabo una síntesis para obtener nanopartículas en dichas condiciones. Se elaboraron tres muestras que proporcionaron resultados muy favorables respecto al tamaño, pero con estabilidades muy bajas.

Con estas nuevas muestras, se estudiaron distintas formas de aplicación de las nanopartículas sobre el papel, cuatro de las cuales implicaban esferificaciones con alginato sódico, las cuales resultaron en intentos fallidos, por lo que se optó por preparar películas mezclando, en un caso, las nanopartículas con nanofibras, y en el otro, las nanopartículas con alginato.

Se optó por la opción de la mezcla de nanopartículas con nanofibras y se llevó a cabo la aplicación de estas sobre el papel. Para ello se sintetizaron 200 ml de nanopartículas que posteriormente, parte de ellos se mezclaron con nanofibras.

Se realizaron dos aplicaciones, una sobre cartón y la otra sobre papel blanco, para poder observar bien el color de las nanopartículas aplicadas. Se envasaron al vacío ambas muestras por separado para poder analizar en un futuro sus capacidades de absorción de oxígeno.

Por último, se realizó un análisis mediante ICP-MS para determinar la cantidad de hierro en las muestras.

---

### III. PALABRAS CLAVE Y ABREVIATURAS

**Síntesis verde**

**Nanopartícula**

**Hierro cerivalente**

**Potencial Zeta**

**DLS:** Dynamic light scattering (dispersión dinámica de luz).

**ELS:** Electrophoretic light scattering (Dispersión de luz electroforética).

**Zetasizer**

**RSM:** Response surface methodology (Metodología de superficie de respuesta).

**CCD:** Central Composite Design (Diseño central compuesto).

**Nanofibras**

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. ANTECEDENTES

Con la intención de que este trabajo se entienda en su totalidad, seguidamente se exponen una serie de antecedentes, para dar un contexto de la situación actual respecto a temas tratados en este proyecto, así como una respuesta al porqué de los objetivos de este trabajo.

### 1.1.1. Los problemas con el plástico:

Actualmente, uno de los infinitos problemas que nos preocupan como sociedad es la conservación del medio ambiente en unas condiciones, como mínimo, habitables. Por ello, cada día se toman más medidas y se dedican más recursos, no solo a concienciar, sino también a combatir los distintos factores que suponen un obstáculo para mantener, o en algunos casos, a estas alturas, recuperar, dichas condiciones. Uno de estos factores es la contaminación de agua, tierra y aire con residuos, y de entre esos residuos, quizás el que supone mayor obstáculo sea el plástico.

Es bien sabido a día de hoy que el plástico no se degrada como lo haría la materia orgánica, sino que simplemente se degrada en partes más pequeñas, y que por ello, cualquier plástico que no sea tratado acaba siendo residuo sin rumbo, y es por esto que existen actualmente grandes islas de plástico en nuestros mares, como el comúnmente llamado continente de plástico del Pacífico, con una superficie que oscila, dependiendo del método utilizado para calcularla, entre los 700.000 y los 15.000.000  $Km^2$  (Anèl·lides, 2020) y pesa alrededor de 3,5 millones de toneladas (Berton, 2007).

Pero quizás no sea tan conocido el hecho de que el plástico no solo representa un problema por ser basura sin rumbo en medio del océano, también resulta nocivo para nuestra salud y la del resto de los seres vivos.

Los microplásticos secundarios, es decir, microplásticos que no han sido fabricados con la intención de pertenecer a la franja de tamaño micro, sino que proceden del deterioro de productos plásticos mayores, son lo suficientemente pequeños como para encontrarse disueltos en el agua o en el aire, y por ello, ser ingeridos por diferentes organismos, llegando a causar en cantidades suficientemente

grandes, muerte por intoxicación. A día de hoy, no solo se han encontrado microplásticos en el interior de ciertos animales, como por ejemplo en peces (Rozsa, 2023), también se han encontrado microplásticos en torrentes sanguíneos y heces de personas (Carrington, 2022), así como en las placentas de bebés nonatos (Parker, 2023).

### 1.1.2. Las medidas tomadas:

Con el objetivo de solucionar muchos de estos problemas que nos preocupan como sociedad, la ONU lleva desde 2015 impulsando un plan de acción conocido como Agenda 2030, que plantea 17 objetivos de desarrollo sostenible, dentro de los cuales encontramos 169 metas (Figura 1):



Producido en colaboración con TROLLBACK COMPANY | TheGlobalSustainablePack.com | +1.212.629.1010  
Para cualquier duda sobre la utilización, por favor comuníquese con: epicart@trollback.com

Figura 1: Los 17 objetivos de la agenda 2030 (ONU, 2015).

Estos objetivos y metas pretenden lograr un futuro mejor y más sostenible, tanto en aspectos sociales, tales como la intención de erradicar la pobreza o el hambre u obtener una educación de calidad para todos, mientras que otros presentan un carácter más medioambiental, como el de garantizar una energía no contaminante para todos, o el de proteger la vida en los ecosistemas terrestres (El Ministerio del Medio Ambiente, 2017).

Dentro de estos últimos, encontramos una serie de metas referente a los plásticos, como son la eliminación de los plásticos de un solo uso, la reducción de microplásticos o alcanzar un mercado en el que todos los envases sean reciclables (AQUAE, 2021).

Para cumplir con estas metas, algunos gobiernos están poniendo en marcha distintas iniciativas. En el caso de España nos encontramos con el nuevo impuesto sobre los envases de plástico no reutilizables (Jefatura del Estado, 2022).

Este impuesto, que entró en vigor el 1 de enero de 2023, aplica una carga económica por unidad consumida (Calculada en Kg) sobre envases no reutilizables que contengan plástico, productos plásticos semielaborados destinados a la obtención de dichos envases, y productos que contengan plástico destinados al cierre, comercialización o presentación de dichos envases (Iglesias, 2022).

Como pequeño inciso, y teniendo en cuenta que el plástico no es el único problema de contaminación que nos afecta, cabe también destacar el concepto de química verde, una propuesta de 12 principios iniciada en los 90 (Aryal, 2022) que pretende reducir los efectos nocivos de la industria química (Figura 2).

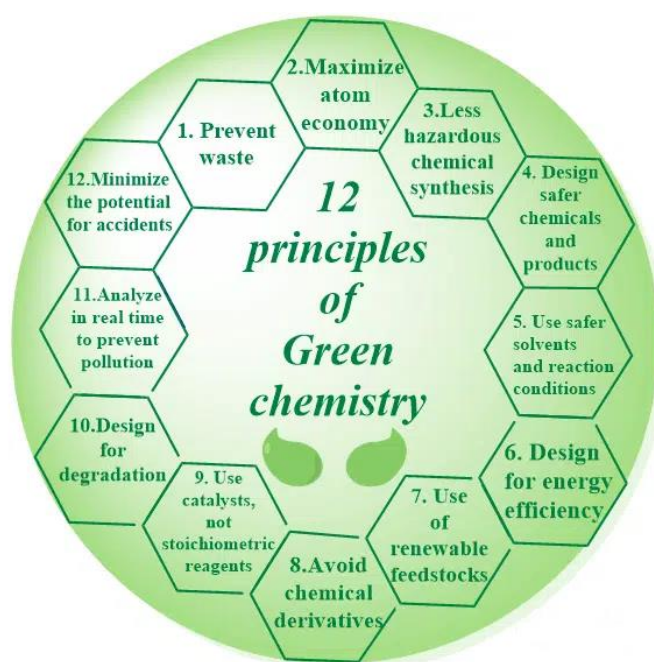


Figura 2: Los 12 principios de la química verde (Aryal, 2022).

### 1.1.3. Las alternativas. Envases inteligentes:

Estos precedentes han llevado en los últimos años a muchas empresas, y en particular a las que se dedican a la producción de envases alimentarios, a invertir en la investigación y desarrollo de alternativas a los envases de plástico.

Sin embargo, muchas de estas alternativas carecen de ventajas que hasta ahora nos habían proporcionado los envases que intentamos sustituir, por ejemplo, en el caso de los envases de papel o cartón, nos encontramos con que estos no pueden ser usados para alimentos húmedos o líquidos, ya que dichos envases carecen de impermeabilidad.

Estas carencias a la hora de trabajar con materiales distintos al plástico, han llevado a estas empresas a apostar por lo que hoy en día conocemos como envases activos o inteligentes, envases a los que se les aplica tecnología para que cumplan con ciertas funciones, dependiendo del tipo de contenido que vayan a llevar.

Estas funciones pueden variar desde aislamientos térmicos, control de humedad, prevención de moho y corrosión, e incluso la absorción de oxígeno por parte del envase para evitar la oxidación del alimento en su interior.

La alternativa que para este trabajo nos concierne, es la aplicación de nanopartículas, y en concreto, nanopartículas de hierro cero, en superficies de papel con el que posteriormente se realizarán envases.

Estas nanopartículas aplicadas a los envases actúan como “Oxygen Scavengers” (Vermeiren L., Heirlings L., Devlieghere F., & Debevere J., 2003), es decir, absorben el oxígeno que se encuentre en el interior del envase, evitando así la oxidación del alimento que este pueda contener.



## 1.2. FUNDAMENTOS TEORICOS

Con el propósito de que el lector pueda entender correctamente las diferentes pruebas realizadas a lo largo del trabajo, así como para poder interpretar adecuadamente los resultados obtenidos, se exponen a continuación toda una serie de fundamentos teóricos sobre conceptos, técnicas y metodologías utilizadas a lo largo de este proyecto:

### 1.2.1. Nanomateriales:

La Iniciativa Nanotecnológica Nacional de EE.UU. (National Nanotechnology Initiative) describe la nanotecnología como el entendimiento y control de materia en nanoescala, es decir, en dimensiones aproximadas entre 1 y 100 nm, siendo un nanómetro  $10^{-9}$  metros, donde fenómenos únicos permiten aplicaciones novedosas, ya que la materia puede presentar propiedades físicas, químicas y biológicas inusuales dentro de dicha escala (National Nanotechnology Initiative, s.f.).

Por lo tanto, podemos decir que la nanotecnología, comprende el diseño, síntesis, creación, estudio y aplicación de materiales de tamaño nano, es decir, nanomateriales.

Estos nanomateriales, son por definición (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2015), materiales formados por partículas que encajan dentro de la nanoescala, conocidas como nanopartículas, por lo tanto, estamos hablando de partículas de tamaños comprendidos entre 1 y 100 nanómetros.

Los nanomateriales pueden clasificarse según las bases que los forman:

- Nanomateriales inorgánicos no metálicos
- Nanomateriales con bases de carbono
- Nanopolimeros
- Puntos cuánticos: nano cristales formados por materiales conductores, dotados de propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas.
- Nanoarcillas
- Nanometales

Estos últimos son los que conciernen para este trabajo, y como su nombre indica, son materiales formados por partículas de metal que encajan en la franja de tamaño de la nanoescala.

## 1.2.2. Nanopartículas de hierro cerovalente:

Dentro de los nanometales encontramos las nanopartículas de hierro. El hierro es el segundo metal y el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, representando un 5% de esta. Debido a su abundancia, es un metal relativamente barato, además de no ser tóxico y poseer una gran capacidad de oxidación (SMALLOPS, 2020).

Es por toda esta serie de propiedades que las nanopartículas de hierro han sido escogidas para este proyecto, y de entre esas propiedades, la que más nos interesa es su capacidad de oxidación, ya que el hierro cerovalente puede oxidarse rápidamente a  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  (Hierro II y hierro III), y al hacerlo, reducir a otras sustancias que estén en contacto con este, como por ejemplo, la comida en el interior de un envase inteligente formado por las mencionadas nanopartículas.

Sin embargo, cabe preguntarnos ¿por qué este metal debe encontrarse en forma de nanopartículas y no en cualquier otro tamaño?

La respuesta es simple, la superficie. Como se ha mencionado anteriormente, el hierro cerovalente es capaz de absorber el oxígeno de sustancias que se encuentren en contacto con este. A mayor superficie, mayor contacto y mayor absorción de oxígeno, y a menor tamaño de la partícula, mayor superficie en un mismo volumen.

Además, como podemos observar en la figura 3, la estructura nano les proporciona a las partículas de hierro cerovalente una estructura “core-shell”, es decir, núcleo-caparazón, en donde el núcleo está formado por hierro cerovalente, mientras que el caparazón se compone de óxidos e hidróxidos de hierro, formados por la rápida oxidación de este, que dotan a las nanopartículas de una capacidad de sorción respecto a posibles contaminantes.

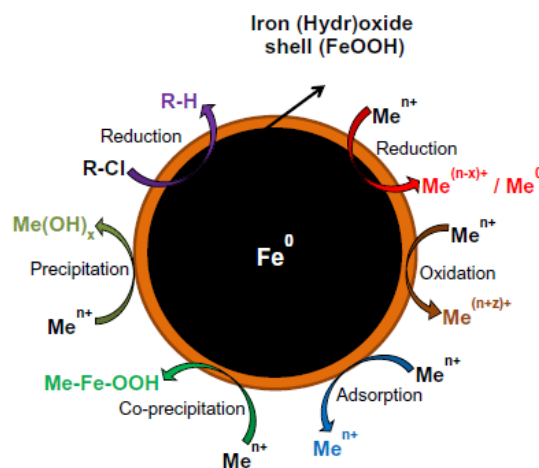


Figura 3: Estructura “core-shell” de las nanopartículas de hierro cerovalente (O’Carroll, Sleep, Krol, Boparai, & Kocur, 2012).

### 1.2.3. Formación de nanopartículas y síntesis verde:

Las nanopartículas pueden llegar a formarse de tres maneras distintas: En un primer caso, pueden formarse de forma natural, como en el caso de las nanopartículas de  $SiO_2$  (óxido de silicio), que aparecen en las erupciones volcánicas (Griffin, 2017).

Otro caso es el de las nanopartículas que aparecen como subproductos no intencionados de algún otro proceso químico, como el ejemplo de las nanopartículas de platino, formadas en los escapes de vehículos (Griffin, 2017).

Por último, las nanopartículas pueden ser diseñadas y sintetizadas a conciencia, como en el caso de este trabajo. Para ello, existen generalmente dos técnicas: “Top down” y “Bottom up” (SCENIHR, 2006). La primera consiste en reducir estructuras más complejas hasta el tamaño nano, mientras que la segunda consiste en aumentar desde el nivel atómico hasta obtener el tamaño nano (Sise, 2016).

En el caso de este trabajo, la síntesis de nanopartículas de hierro cerivalente se lleva a cabo mediante el método “Bottom up”. En esta síntesis, mediante una reacción de oxidación reducción, se reduce hierro a estado cerivalente, y para ello se usa un agente reductor. Un agente estabilizante es también utilizado para evitar grandes aglomeraciones y controlar el tamaño de dichas nanopartículas.

A las síntesis de nanopartículas en las que los agentes reductores y estabilizantes son metabolitos secundarios que provienen de extractos vegetales y no productos químicos sintetizados, se las conoce como síntesis verde (Aguilar Hernández, 2019), ya que estas cumplen con los principios de la química verde anteriormente mencionada.

En este proyecto los agentes reductores y estabilizantes son el citrato sódico y el ácido tánico, respectivamente ya que estos encajan dentro de los estándares de la síntesis verde.

### 1.2.4. Medidor de nanopartículas:

A lo largo de este trabajo, se analiza tanto el tamaño como la estabilidad de las nanopartículas sintetizadas. Los análisis se llevan a cabo en el Zetasizer Nano ZS90, equipo de la casa Malvern Panalytical.

Para el análisis de tamaño de las nanopartículas, el equipo realiza una técnica conocida como dispersión dinámica de la luz (DLS) (Malvern, s.f.), en donde el movimiento aleatorio (Movimiento Browniano) (Feynman, 1963) de las partículas en

suspensión provoca que la luz láser se disperse en distintas intensidades. El equipo recoge la fluctuación de estas intensidades, y mediante la ecuación de Stokes-Einstein (Reeks, 2011), que relaciona el coeficiente de difusión con el tamaño, calcula el tamaño de las nanopartículas.

Para el análisis de estabilidad, la técnica utilizada es la dispersión de luz electroforética (ELS) (Malvern, s.f.). Esta técnica consiste en la introducción en el Zetasizer de una cubeta especial con electrodos a los lados, la cual contiene la solución que se desea analizar. Al aplicar un campo eléctrico a los electrodos, las partículas con una carga neta se mueven hacia el electrodo opuesto a cierta velocidad. Esta velocidad puede relacionarse con el potencial zeta, el cual es una medida de la repulsión o atracción entre partículas, y por lo tanto, un indicador de la tendencia de dichas a agregarse.

En el caso del hierro cero, el potencial Zeta es negativo. Además, se considera que empieza a ser estable a partir de un potencial Zeta de  $\pm 20$  (-20 en el caso del hierro cerivalente) (Demirezen, Yılmaz, Yılmaz, & Yıldız, 2022), y se considera que es muy estable a partir de  $\pm 40$  (-40 en el caso del hierro cerivalente) (Pochapski, dos Santos, Leite, Pulcinelli, & Santilli, 2021).

### 1.2.5. RSM:

Llegado a cierto punto, en este proyecto, se hace uso de la metodología de superficie de respuesta para dar con las condiciones óptimas para la síntesis de nanopartículas de hierro cero.

La metodología de superficie de respuesta es un conjunto de técnicas y herramientas matemáticas y estadísticas que tiene por objetivo la optimización de procesos.

A muy grandes rasgos, se definen ciertas variables y sus valores, se introducen los efectos de estas en el proceso, y se obtiene una relación entre ellas y los resultados que puede ser representada en forma de hipersuperficie (Gil Martínez, 2019) (Figura 4).

Por lo tanto, los resultados obtenidos mediante esta metodología no solo presentan una relación óptima de variables y resultados, sino todo un rango en el que moverse a la hora de alterar los valores de dichas variables para obtener los resultados deseados.

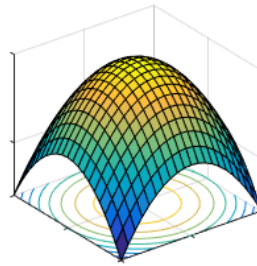


Figura 4: Posible hipersuperficie obtenible mediante RSM (Gil Martínez, 2019).

Dentro de los distintos diseños de RSM, el más utilizado es el diseño compuesto central, que es el que se ha utilizado en este trabajo, en concreto, uno de tipo centrado en las caras (Universidad Nacional Daniel Alcides Carrión, 2022), en donde los valores de las variables oscilan entre -1, 0 y 1, correspondiendo cada número, de menor a mayor, con valores equidistantes, es decir, -1 corresponde a un valor  $x$ , mientras que 1 corresponde a un valor mayor a  $x$ , y 0 a un valor entre medio, a la misma distancia de -1 que de 1.

Este modelo dispone de  $2k+2k+1$  puntos, siendo  $k$  el número de variables. En nuestro caso, las variables utilizadas serán 3, por lo tanto, el modelo contará con 15 puntos: 1 punto central, 6 puntos estrella y 8 puntos factoriales (Figura 5).

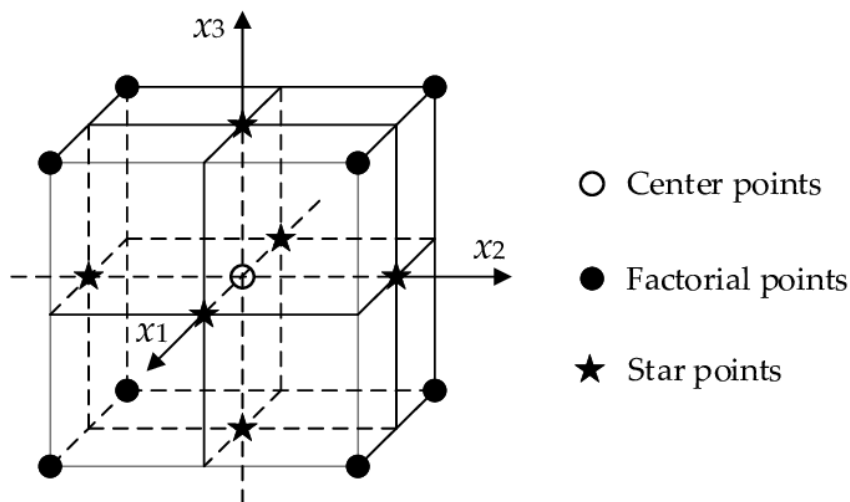


Figura 5: Distintos puntos que componen el modelo (Wang, 2018).

### 1.2.6. Esferificación con alginato sódico:

La última etapa de este trabajo consiste en la aplicación de las nanopartículas sobre el papel. Para ello se estudian distintas formas de aplicación, y muchas de ellas

contemplan distintas variantes de la esferificación mediante alginato sódico y cloruro cálcico.

El principio teórico detrás de esta esferificación es el siguiente: El alginato es un copolímero de bloque lineal, es decir, distintos polímeros unidos entre sí pero no mezclados, compuesto por los ácidos D-manurónico y L-gulurónico, unidos con un enlace  $\beta$ . En la presencia de iones divalentes (Con dos excepciones, el  $Mg^{2+}$  y el  $Hg^{2+}$ ) (Fiol, Poch, & Villescusa, 2005), forma hidrogeles, redes tridimensionales de geles poliméricos hidrofílicos (Ramirez, Benítez, Rojas de Astudillo, & Rojas de Gáscue, 2016).

Por lo tanto, cuando el alginato sódico entra en contacto con el cloruro de calcio, el intercambio iónico entre el sodio y el calcio da lugar a la formación de pequeñas esferas gelatinosas insolubles en agua (Espuelas Ruiz, 2013).

### 1.2.7. Nanofibras:

Durante esta última etapa de aplicación mencionada en el apartado anterior, otro de los elementos utilizados en algunas de las distintas maneras de aplicar las nanopartículas, fueron las nanofibras de celulosa.

Las fibras de celulosa son un componente básico del papel, y cuando estas se encuentran en escala nano, debido a su mayor cantidad de superficie respecto a tamaños mayores en un mismo volumen, estas presentan mejores características.

Sin embargo, fabricar todo el papel con nanofibras resulta muy costoso, así que lo que se hace es únicamente recubrirlo con ellas, así, los acabados disponen de las características deseadas.

Las nanofibras utilizadas en este proyecto han sido sintetizadas por el equipo de LEPAMAP, y son, concretamente, nanofibras de celulosa oxidadas, sintetizadas con el uso de catalizador TEMPO en una concentración de 15mmol/g.

### 1.2.8. ICP-MS:

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS por sus siglas en inglés), es una técnica de análisis utilizada para cuantificar concentraciones.

---

Aunque su funcionamiento es muchísimo más complejo, los principios básicos de esta técnica son los siguientes: Se generan iones mediante el plasma del elemento que se desea cuantificar, y posteriormente se separan y detectan mediante el espectrómetro de masas (McMahon, 2021).

## 1.3. OBJETIVOS

Establecidos tanto los contextos como los fundamentos teóricos necesarios, podemos proceder a establecer los objetivos de este trabajo.

El objetivo principal consiste en la obtención de nanopartículas de hierro cerovalente con el menor tamaño y la mayor estabilidad posibles mediante una síntesis verde en la que se utilizara cloruro de hierro, además de citrato sódico y ácido tánico como agentes reductores y estabilizantes, respectivamente.

Posteriormente, se propone conseguir una correcta aplicación de dichas nanopartículas sobre papel, entendiéndose por correcta, que las nanopartículas sean aplicadas de forma homogénea, además de que estas puedan recubrir el papel sin dañar la estructura de este.

Para la obtención de las nanopartículas deseadas se estudiarán los efectos de diferentes variables y se llevará a cabo una metodología de optimización, mientras que para la aplicación sobre el papel, se estudiarán diversas formas de aplicación hasta dar con la idónea.

Por lo tanto, los objetivos concretos de este trabajo son:

- La obtención de las condiciones óptimas para la síntesis de nanopartículas de hierro cero con el mínimo tamaño y la mayor estabilidad posibles.
- La síntesis de nanopartículas de hierro cero en las condiciones óptimas encontradas.
- La obtención de la forma idónea de aplicación de las nanopartículas de hierro cero sobre el papel.
- La correcta aplicación de las nanopartículas de hierro cero sobre el papel mediante la forma idónea encontrada.



## 1.4. ALCANCE

La primera parte del trabajo consistirá en observar los resultados de diferentes síntesis en las que varíaran las concentraciones de los agentes reductores y estabilizantes, además de la temperatura, sobre la cual se realizara un estudio minucioso para dar con la idónea.

Cada muestra sintetizada será analizada posteriormente. Se estudiará tanto su tamaño como su potencial zeta.

Después de decidir la temperatura idónea, se realizará una metodología de optimización para conocer las concentraciones óptimas de hierro, de citrato sódico y de ácido tánico. Para ello se sintetizarán 15 muestras distintas, que son las que requiere el diseño compuesto central de la metodología de respuesta de superficie. Cada muestra contará con combinaciones distintas de diferentes valores para las concentraciones de los tres componentes.

Obtenidas las condiciones óptimas, se sintetizarán nanopartículas en dichas condiciones y posteriormente se estudiarán distintas formas de aplicación.

Entre estas formas de aplicación encontraremos esferificaciones con alginato que encapsulen las nanopartículas y películas formadas mediante la mezcla de nanopartículas y nanofibras de celulosa.

Una vez decidida la mejor forma de aplicación, se procederá finalmente a aplicar las nanopartículas sobre el papel.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Esta sección del trabajo está dedicada, en una primera parte, a la presentación de los distintos materiales utilizados en el proyecto, y a continuación, a una descripción detallada de los métodos utilizados para cada una de las distintas pruebas realizadas con la intención de alcanzar los objetivos del trabajo.

### 2.1. Materiales

A lo largo de este apartado, se explicarán uno por uno, en detalle y acompañados de fotografías, los distintos reactivos, además de los distintos equipos, utilizados en cada una de las pruebas.

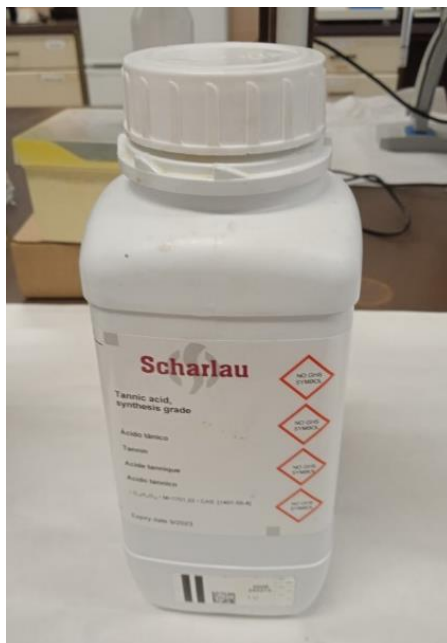
#### 2.1.1. Reactivos:

**Cloruro de Hierro III:** Fuente de hierro en las síntesis de hierro cero (Figura 6).



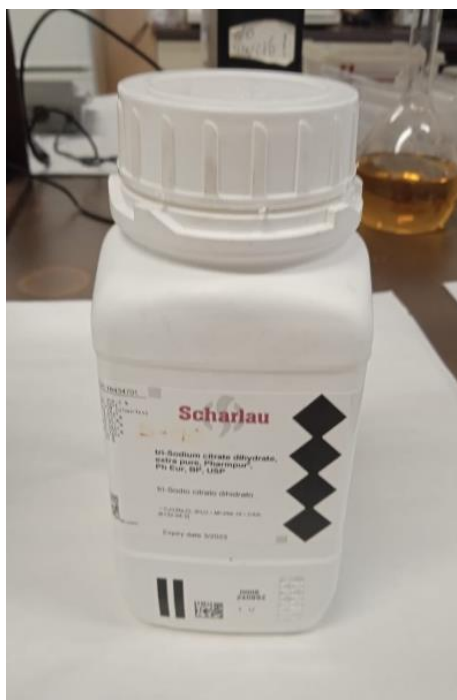
Figura 6: Reactivo de cloruro de hierro III.

**Ácido Tánico:** Agente estabilizante en las síntesis de hierro cero (Figura 7).



*Figura 7: Reactivo de ácido tánico.*

**Citrato de Sodio:** Agente reductor en las síntesis de hierro cero (Figura 8).



*Figura 8: Reactivo de citrato de sodio.*

**Alginato de sodio:** Utilizado para las esferificaciones en las distintas formas de aplicación estudiadas (Figura 9).

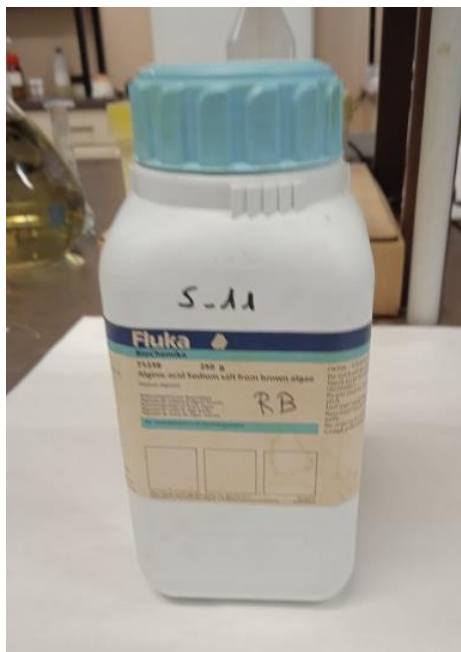


Figura 9: Reactivo de alginato de sodio.

**Cloruro cálcico:** Utilizado como medio en el que se forman las esferas de alginato (Figura 10).

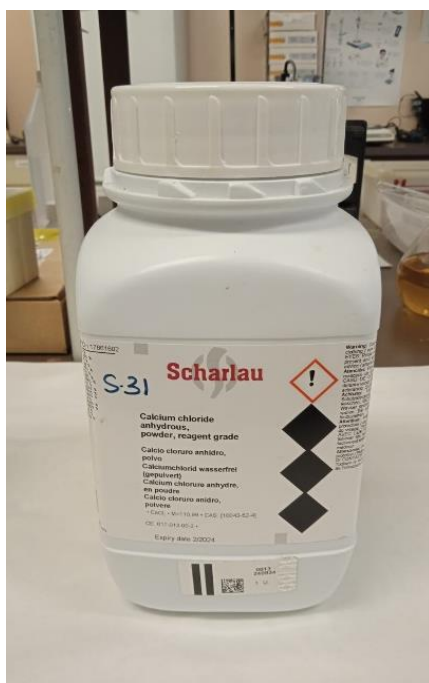


Figura 10: Reactivo de cloruro cálcico.

**Nanofibras:** nanofibras de celulosa utilizadas para mezclar con las nanopartículas y así poder aplicar estas sobre el papel.



*Figura 11: Nanofibras de celulosa (AIDANANO).*

## 2.1.2. Equipo:

### Balanza de precisión:

Balanza modelo KERN PNJ 600-3M, de la casa KERN, con capacidad máxima de 620g y mínima de 0,02g. Precisión de  $\pm 0,01g$  (Figura 12).

Utilizada al inicio de la mayoría de las pruebas realizadas para pesar con precisión los distintos reactivos utilizados.



Figura 12: Balanza de precisión.

### Agitador magnético:

Agitador magnético digital multiplaza modelo MultiMix D, de la casa OVAN, con 9 posiciones, cada una con una capacidad en rpm mínima de 200 y máxima de 1200 (Figura 13).

Utilizado para diluir en agua los reactivos utilizados durante el proceso y obtener las soluciones utilizadas en las pruebas.



Figura 13: Agitador magnético.

### Micropipetas:



Micropipetas de la casa Rainin, utilizadas para obtener volúmenes exactos (Figura 14).

En concreto fueron utilizadas dos: una con capacidad de 0 a 10 ml y la otra con capacidad de 0 a 1 ml.

Figura 14: Micropipetas

### Baño termostático:

Baño termostático modelo Digiterm 3000542 de la casa JP Selecta.

Utilizado para aportar calor a las reacciones que lo necesiten durante el proceso.

Rango de temperaturas entre 5°C y 100°C

Fue utilizado principalmente en las primeras etapas del trabajo, más adelante fue sustituido por los agitadores magnéticos con calefacción.



Figura 15: Baño termostático.

### Agitadores magnéticos con calefacción:

Agitadores magnéticos con calefacción de las casas JP Selecta y Velp.

Utilizados para agitar y aportar calor durante las reacciones cuando fuese necesario. Se utilizaron como sustitución al baño termostático, por su mejor eficiencia a la hora de aportar calor y por su capacidad de agitar.



Figura 16: Agitador de la casa JP Selecta.



Figura 17: Agitador de la casa Velp

### Centrifugadora:

Centrifugadora universal 320 de la casa Hettich, con 8 posiciones. Capacidad de hasta 16000 rpm y 99 minutos (Figura 18).

Para centrifugar, las muestras son introducidas en recipientes cilíndricos de plástico que se adaptan a las posiciones de la centrifugadora.

Debido a la sensibilidad frente al peso de la centrifugadora, los espacios no ocupados por muestras a la hora de centrifugar, deben ser ocupados por los recipientes repletos de agua.

El equipo fue utilizado para centrifugar las muestras una vez sintetizadas, y separar los sedimentos de los sobrenadantes.



Figura 18: Centrifugadora.



Figura 19: Recipientes especiales para la centrifugadora.

### Medidor de nanopartículas:

Medidor de nanopartículas modelo Zetasizer Nano ZS90, de la casa Malvern (Figura 20).

Utilizado para medir el tamaño de las nanopartículas, además de su potencial Zeta.

Para el análisis de tamaño mediante DSL, se utiliza una cubeta de plástico de 1cm.

Por otro lado, para la lectura de potencial Zeta mediante ESL, se utiliza una cubeta especial, nombrada por la propia casa como “folded capillary zeta cell” que debe llenarse con una jeringuilla por uno de sus dos orificios superiores. Posteriormente, estos deben ser tapados y unas pequeñas placas



Figura 20: Zetasizer.



metálicas se encajan en la parte frontal y posterior de la cubeta (Figura 21).

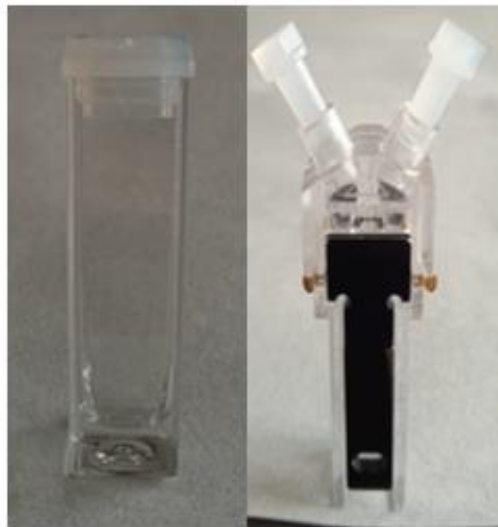


Figura 21: A la izquierda, la cubeta para los análisis de tamaño, a la derecha, la cubeta para los análisis de estabilidad.

Terminados los análisis, se obtienen los resultados en documentos que pueden ser guardados en formatos PDF, en los que aparecen los datos deseados, como por ejemplo los distintos picos de tamaño o los distintos picos de potencial zeta de la muestra (Figura 22).

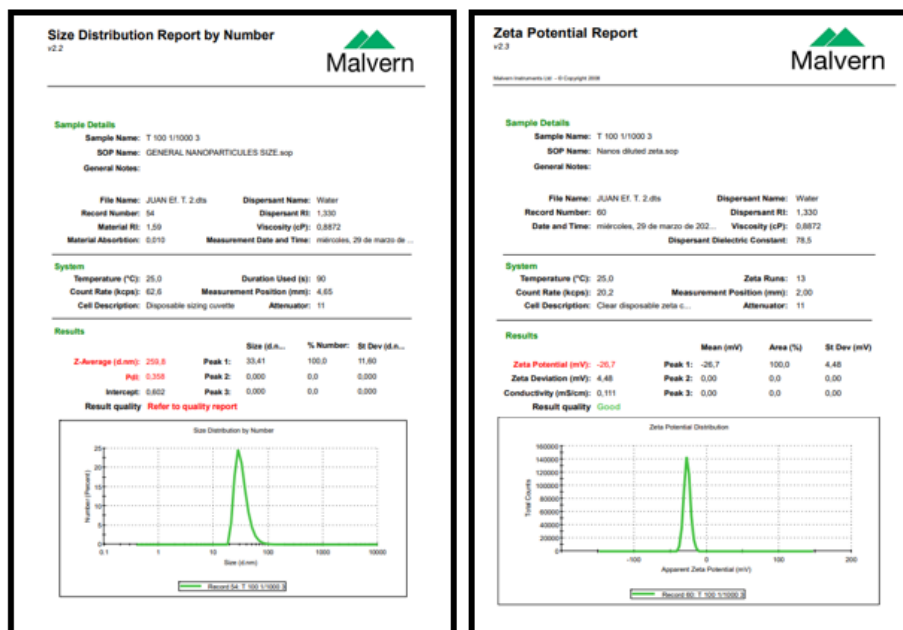


Figura 22: A la izquierda, el documento PDF resultante en un análisis de tamaño, a la derecha, el documento resultante en un análisis de estabilidad.

### **Pulverizador:**

Utilizado para la pulverización de nanopartículas encapsuladas en esferas de alginato.



*Figura 23: Pulverizador.*

### **Dispensor:**

Dispensor modelo T 25 digital ULTRA-TURRAX, de la casa IKA (Figura 24).

Con capacidad de velocidad entre 3000 y 25000 rpm.

Fue utilizado para mezclar las nanopartículas con las nanofibras.

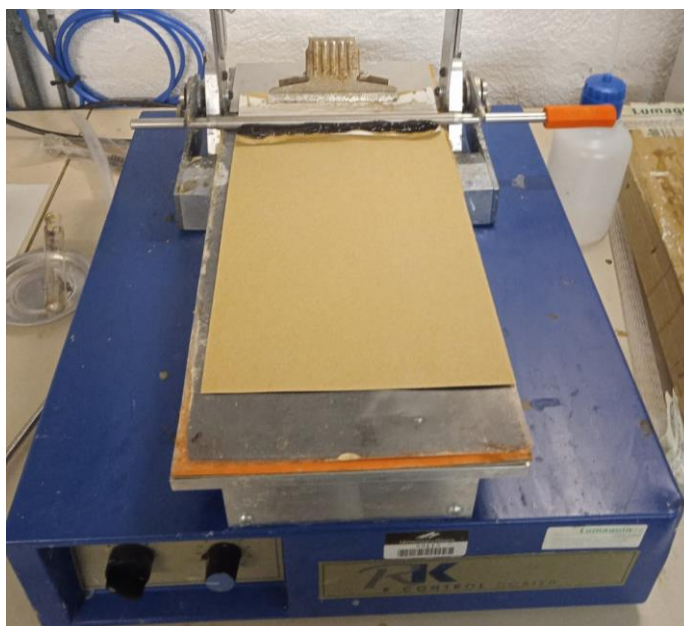


*Figura 24: Dispensor.*

**Aplicador:**

Aplicador modelo K Control Coater, de la casa RK Print Coat Instruments (Figura 25).

Utilizado en la etapa final del trabajo para la aplicación de nanopartículas sobre papel.



*Figura 25: Aplicador.*

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Metodología general para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero:

Para llevar a cabo una síntesis de nanopartículas de hierro cero que resultase en la obtención de dichas nanopartículas con el tamaño y la estabilidad deseados, se realizaron antes toda una serie de pruebas para encontrar las condiciones que proporcionasen dichos resultados.

Todas estas pruebas tenían sus propias condiciones, además de pequeñas variaciones respecto al resto de pruebas, no obstante, todas siguieron una misma metodología.

El primer paso de la metodología mencionada, consistía en pesar en una balanza las cantidades necesarias de hierro, de ácido tánico y de citrato de sodio, para luego realizar dos soluciones; una de hierro y otra de ácido tánico y citrato sódico, cada una a la concentración seleccionada para llevar a cabo la prueba.

En el siguiente paso, se calentaba mediante un baño la solución de ácido tánico y citrato sódico hasta la temperatura deseada, a excepción de sí la prueba se realizaba a temperatura ambiente, en cuyo caso se prescindía del baño. El montaje del baño fue variando a medida que avanzaban las pruebas, pero en rasgos generales, se trataba de un baño de agua calentada, ya fuese por baño termostático o agitador magnético con calefacción, en el que se sumergían unos tubos de vidrio con la solución de ácido tánico y citrato sódico en su interior. Encima del baño se colocaba una bureta con la solución de hierro lista para ser dispensada en los tubos de vidrio. Todo el montaje se llevaba a cabo bajo unos pequeños tubos de plástico conectados una bombona de nitrógeno.

Uno de los montajes puede observarse en la figura 26:



*Figura 26: Montaje utilizado en una de las síntesis*

Una vez alcanzada la temperatura, se suministraba nitrógeno gas durante aproximadamente 5 minutos, mediante los pequeños tubos conectados a una bombona mencionados, para eliminar la presencia de oxígeno en la solución.

Alcanzada la temperatura deseada y eliminado el oxígeno, se añadía mediante una bureta la solución de hierro a la solución de ácido tánico y citrato de sodio, a la velocidad aproximada de una gota por segundo, procurando que el proceso durase entre 10 y 15 minutos.

Terminada la reacción, los tubos eran refrigerados, introduciéndolos en hielo en el interior de un vaso de precipitado durante aproximadamente 15 minutos.

Refrigeradas, las muestras eran introducidas en unos recipientes especiales para ser depositados en la centrifugadora, y se procedía a la centrifugación.

En la centrifugadora, los espacios no llenados por las muestras eran llenados por los mismos recipientes especiales repletos de agua, para compensar, ya que la centrifugadora es sensible a las diferencias de peso. En todas las pruebas la centrifugación se realizó a 5000 rpms durante 10 minutos.

En la figura 27 pueden observarse los recipientes para la centrifugadora con las muestras y los recipientes repletos de agua y en la figura 28, todos ellos colocados en sus posiciones dentro de la centrifugadora:



*Figura 27: A la izquierda, los recipientes especiales para la centrifugadora repletos de agua para compensar los espacios vacíos, a la izquierda, los recipientes con las muestras*



*Figura 28: La centrifugadora con todas las posiciones ocupadas.*

Terminada la centrifugación, se recogía el sobrenadante de las muestras mediante una pipeta y este era guardado en la nevera en un pequeño bote de vidrio, para su posterior análisis de tamaño y estabilidad, mientras que el precipitado se colocaba en un vaso de precipitados y se guardaba a 100°C en la estufa para poder ser pesado mediante la balanza si fuese necesario.

Finalmente, se analizaban los sobrenadantes mediante DLS para conocer el tamaño y mediante ELS para conocer el potencial zeta. Para ello, se diluía la muestra y se introducían primero unos pocos mililitros mediante una pipeta en una cubeta de plástico para el análisis de tamaño, y después otros pocos mediante una jeringuilla en una cubeta capilar plegada para el análisis de estabilidad.

En la figura 29 se puede observar la ranura para introducir las cubetas en el Zetasizer:



*Figura 29: Ranura para incorporar las cubetas y proceder a realizar los análisis.*

Los análisis los realizaba el medidor de nanopartículas. Se introducían las cubetas en una ranura en el Zetasizer, se seleccionaba el tipo de análisis que se deseaba realizar y se pulsaba el botón de inicio para posteriormente obtener los resultados.

## 2.2.2. Síntesis verde de nano partículas de hierro cero usando condiciones bibliográficas:

Se realizó un primer experimento utilizando datos obtenidos de la bibliografía (Escribano Bella, 2020) con la intención de obtener nanopartículas de hierro cero estables y de una medida deseada (entre 10 y 100 nm). Estas condiciones obtenidas de la bibliografía fueron (Tabla 1):

*Tabla 1: Condiciones bibliográficas para la síntesis de nanopartículas de hierro cero.*

Condición	Valor
Solución de hierro	0,05 M
Agente reductor (Citrato Sódico)	180 mM
Agente estabilizante (Ácido Tánico)	4,1 mM
Relación agentes reductor y estabilizante/solución de hierro en ml	3/2
Temperatura	100°C
Oxígeno	Sin presencia de oxígeno

La metodología seguida para llevar a cabo la prueba fue la descrita en la metodología general, teniendo en cuenta los datos mencionados, que supusieron la preparación de tubos que contenían los agentes reductor y estabilizante en una proporción de 3/5 del volumen de dichos tubos, siendo este 25 mL, por lo tanto, cada tubo (2 tubos para esta prueba) contenía 15 ml de solución de ácido tánico al 4,1 mM y citrato sódico al 180 mM.

A continuación, estos tubos fueron introducidos en un baño termostático a 100°C, cubierto por pequeñas piezas de poliestireno expandido para evitar la evaporación del agua, y en cuanto la temperatura fue estable se procedió a la adición de gas nitrógeno en el interior de los tubos para la eliminación del oxígeno. Pasados 5 minutos y mediante una bureta se inició la reacción entre la solución de hierro y los agentes reductor y estabilizante. La bureta contenía 2 / 5 del volumen del tubo en solución de hierro al 0,05 M, es decir, 10 ml de solución de hierro, y estos fueron suministrados de manera continuada, tal como se menciona en la metodología general.



En la figura 30 puede observarse el montaje utilizado para el proceso descrito, las buretas contienen la solución de hierro, los tubos de vidrio introducidos en el baño contienen los agentes reductores y estabilizantes y los pequeños tubos de plástico introducidos en los tubos de hierro adicionan el nitrógeno para la eliminación del oxígeno.



*Figura 30: Montaje utilizado en la síntesis realizada en condiciones encontradas en la bibliografía.*

Terminado todo el proceso, se analizaron las partes líquidas mediante DLS y ELS para obtener informes sobre la estabilidad y tamaño de las nanopartículas sintetizadas. Para ambas muestras se realizaron dos análisis, uno con la muestra diluida 1 a 100 y otro con la muestra diluida 1 a 1000.

En la figura 31 pueden observarse dos probetas, una con una dilución del 1 a 10 y otra con una dilución del 1 a 100, que se usó para analizar:



*Figura 31: A la izquierda, la muestra diluida 10 veces, a la derecha la muestra diluida 100 veces.*

### 2.2.3. Estudio sobre el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de hierro cero:

Para llevar a cabo el estudio del efecto de la temperatura, se procedió a realizar la síntesis de nanopartículas de hierro cero a diferentes temperaturas para observar el efecto de esta sobre su tamaño y estabilidad.

La metodología usada en esta prueba fue muy similar a la de la metodología general, las principales diferencias fueron:

- Debido a que cada una de las pruebas se hicieron a diferentes temperaturas, ninguna de las reacciones se pudo realizar en simultáneo, todas fueron realizadas de manera consecutiva.
- La primera reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, por lo tanto, se prescindió del baño en esta ocasión.

Por lo tanto, las condiciones para el estudio fueron (tabla 2):

*Tabla 2: Condiciones del estudio sobre el efecto de la temperatura.*

Condición	Valor
Solución de hierro	0,05 M
Agente reductor (Citrato Sódico)	360 mM
Agente estabilizante (Ácido Tánico)	8,2 mM
Relación agentes reductor y estabilizante/solución de hierro en ml	3/2
Temperatura	20, 50, 75, 85 y 100°C
Oxígeno	Sin presencia de oxígeno

Dejando de lado estas diferencias, el proceso se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita, realizando exactamente los mismos pasos.

Por último, el análisis de la muestra a 75°C se repitió pasado un tiempo, para comprobar si el paso del tiempo era una variable a tener en cuenta.

En la figura 32 se puede observar el montaje utilizado para la prueba a temperatura ambiente (20°C), para la cual no fue necesario el uso del baño termostático:



*Figura 32: Montaje para la síntesis a temperatura ambiente.*

#### 2.2.4. Estudio sobre el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando la concentración de agente estabilizante:

Para descartar por completo la temperatura como variable, se repitió la síntesis de nanopartículas a diferentes temperaturas, aumentando la concentración de agente estabilizante, para comprobar si las nanopartículas podían formarse a temperaturas menores a 100°C al aumentar dicho agente, pero manteniendo las concentraciones del agente reductor y de la solución de hierro iguales que en el proceso anterior. Por lo tanto, las condiciones en las que se llevó a cabo la prueba fueron (Tabla 3):

*Tabla 3: Condiciones del estudio de la temperatura con aumento de agente estabilizante.*

Condición	Valor
Solución de hierro	0,05 M
Agente reductor (Citrato Sódico)	360 mM
Agente estabilizante (Ácido Tánico)	16,4 mM
Relación agentes reductor y estabilizante/solución de hierro en ml	3/2
Temperatura	20, 50, 75, 85 y 100°C
Oxigeno	Sin presencia de oxígeno

La metodología utilizada en esta prueba fue la metodología general, sin embargo, uno de los cambios fue el uso de agitadores magnéticos con calefacción para poder llevar a cabo varias síntesis a diferentes temperaturas simultáneamente. Se comprobó que el uso de estos era mucho más eficaz que el uso del baño termostático, por lo cual se decidió usarlos en las siguientes pruebas en sustitución a dicho baño.

En la figura 33 se puede observar el montaje con los agitadores magnéticos:



*Figura 33: Montaje para la síntesis de nanopartículas de hierro cero usando agitadores magnéticos como sustitutos del baño termostático.*

## 2.2.5. Síntesis verde de nanopartículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro:

Una vez establecida la temperatura a la que se iba a trabajar, se inició un estudio sobre el efecto de la combinación de tres variables, siendo estas la concentración de la solución de hierro, la concentración del ácido tánico y la concentración del citrato sódico, para realizar un modelo de metodología de superficie de respuesta, y escoger así las condiciones óptimas para la síntesis.

Se empezó el estudio comprobando los resultados de una síntesis de nanopartículas, aumentando la concentración de hierro, manteniendo las concentraciones de los otros dos reactivos intactas. Para ello se aumentó la concentración de la solución de hierro 10 veces, siendo esta concentración 0,5M. En esta prueba, las condiciones fueron (Tabla 4):

*Tabla 4: Condiciones para la síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro.*

Condición	Valor
Solución de hierro	0,5 M
Agente reductor (Citrato Sódico)	360 mM
Agente estabilizante (Ácido Tánico)	16,4 mM
Relación agentes reductor y estabilizante/solución de hierro en ml	3/2
Temperatura	100°C
Oxígeno	Sin presencia de oxígeno

El método llevado a cabo fue el mismo que en las pruebas anteriores. En esta ocasión se trabajó a la temperatura de 100°C. Se usó el baño termostático y no los agitadores, ya que en este resultaba más fácil controlar la temperatura.

Se sintetizaron dos muestras.

Simultáneamente, con intención de observar bien los efectos de la temperatura en la estabilidad, se llevaron a cabo las mismas muestras a 75°C, cambiando solamente la temperatura y manteniendo el resto de métodos y materiales sin alterar.

## 2.2.6. Muestras para la búsqueda de las condiciones óptimas para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero mediante un modelo RSM:

Descartadas por completo otras temperaturas, se inició la preparación de las muestras para el modelo RSM, formado por 15 puntos (por lo tanto, 15 muestras), un punto central, ocho puntos de estrella y seis puntos axiales. Estos puntos son distintas combinaciones de tres variables; la concentración de hierro, la concentración de ácido tánico y la concentración de citrato de sodio.

Estas tres variables constan cada una de tres valores distintos, clasificados en 1, 0 y -1, siendo estos el valor más alto utilizado, un punto medio, y el valor más bajo utilizado. En la siguiente tabla podemos observar a qué concentración corresponde cada valor en cada una de las variables (Tabla 5):

Tabla 5: Valores de las distintas variables.

	1	0	-1
Hierro	0,5M	0,275M	0,05M
Ácido Tánico	0,016M	0,008M	0,004M
Citrato de Sodio	0,36M	0,18M	0,09M

Los 15 puntos mencionados, teniendo en cuenta que el primer valor corresponde a la concentración de ácido tánico, el del centro a la concentración de hierro, y el último a la concentración de citrato de sodio, fueron los siguientes (Tabla 6):

Tabla 6: Muestras para llevar a cabo el modelo RSM

	Muestra	Ácido Tánico (mM)	Hierro (M)	Citrato de Sodio (mM)
Central Point	000	8,2	0,275	180
Star Points	111	16,4	0,5	360
	-111	4,1	0,5	360
	11-1	16,4	0,5	90
	-11-1	4,1	0,5	90
	1-11	16,4	0,05	360
	-1-11	4,1	0,05	360
	1-1-1	16,4	0,05	90
	-1-1-1	4,1	0,05	90

Tabla 6, continuación.

	Muestra	Ácido Tánico (mM)	Hierro (M)	Citrato de Sodio (mM)
Axial Points	100	16,4	0,275	180
	010	8,2	0,5	180
	001	8,2	0,275	360
	-100	4,1	0,275	180
	0-10	8,2	0,05	180
	00-1	8,2	0,275	90

Todas las síntesis se realizaron a 100°C y sin presencia de oxígeno.

Por lo que respecta a la metodología usada, fue muy similar a la de los casos anteriores para todas las muestras.

En esta ocasión, se utilizaron para el aumento de temperatura los agitadores magnéticos con calefacción, ya que estos, como se ha mencionado con anterioridad, resultaron ser mucho más eficaces que el baño termostático a la hora de llegar al punto de ebullición del agua.

En la figura 34 se puede observar el montaje utilizado para la síntesis de las 15 muestras:



Figura 34: Montaje para la síntesis simultánea de dos muestras.



### 1.1.1. Síntesis verde de nanopartículas de hierro cero usando condiciones óptimas obtenidas por el modelo:

Obtenidas mediante el modelo RSM las condiciones óptimas, se llevó a cabo una síntesis en dichas condiciones. Como en una de las variables, en concreto, la concentración de citrato sódico, hubo duda de cuál podía ser el mejor valor, se prepararon dos muestras en iguales condiciones, alterando entre ellas solamente el valor de la variable mencionada.

Por lo tanto, las condiciones para las dos síntesis fueron (Tablas 7 y 8):

*Tabla 7: Condiciones para la síntesis de la muestra 1-11*

Condición	Valor
Solución de hierro	0,05 M
Agente reductor (Citrato Sódico)	180 mM
Agente estabilizante (Ácido Tánico)	16,4 mM
Relación agentes reductor y estabilizante/solución de hierro en ml	3/2
Temperatura	100°C
Oxígeno	Sin presencia de oxígeno

*Tabla 8: Condiciones para la síntesis de la muestra 1-10*

Condición	Valor
Solución de hierro	0,05 M
Agente reductor (Citrato Sódico)	360 mM
Agente estabilizante (Ácido Tánico)	16,4 mM
Relación agentes reductor y estabilizante/solución de hierro	3/2
Temperatura	100°C
Oxígeno	Sin presencia de oxígeno

Para ello se utilizó la metodología general, utilizando los agitadores magnéticos con calefacción para calentar el agua.

Una vez escogido el mejor valor para la concentración de citrato sódico, se sintetizaron tres muestras en iguales condiciones (tabla) para comprobar que se podía repetir la síntesis, obteniendo siempre los mismos resultados.

Posteriormente, en las mismas condiciones, se realizó una muestra de 200 ml, respetando las proporciones, por lo tanto, 120 ml de solución de ácido tánico al 16,4 mM y citrato de sodio al 180 mM, y 80 ml de solución de hierro al 0,05 M.

Para realizar una cantidad mayor de nanopartículas, se prescindió de los tubos de vidrio y se utilizó un erlenmeyer en su lugar.

En la figura 35 puede verse el montaje con el erlenmeyer:



Figura 35: Montaje usando el erlenmeyer.

## 1.1.2. Estudio de las distintas formas de aplicación de las nanopartículas sobre el papel:

Obtenidas las nanopartículas, se estudiaron distintas formas para aplicarlas sobre el papel, ya que estas eran demasiado líquidas, y la aplicación requería un poco más de consistencia.

En total, se estudiaron 5 métodos posibles para la aplicación sobre el papel:

### 1.1.2.1. *Esferificación con alginato sódico:*

Partiendo de datos obtenidos en la bibliografía (Fiol, Poch, & Villescusa, 2005) se llevó a cabo una esferificación de alginato sódico en un baño de cloruro cálcico.

El método convencional consiste en diluir el alginato de sodio en agua a unos 65°C y posteriormente, cuando la mezcla sea homogénea, se van depositando gotas de la solución de alginato de sodio en una solución de cloruro cálcico, en donde se forman las pequeñas esferas.

Según la bibliografía, para la esferificación, se disuelven 0,5g de alginato de sodio en 50ml de agua destilada a 65°C para obtener una solución al 1%. Una vez la solución sea homogénea se deja enfriar a temperatura ambiente. Enfriada la solución, se deposita gota a gota sobre una solución de 200ml al 0,1M de cloruro de calcio.

En el caso de este trabajo, se realizó una menor cantidad de solución de alginato sódico, en concreto, se diluyeron 0,25g en 20ml de agua destilada mediante un agitador magnético con calefacción, y posteriormente se añadieron 5ml de nanopartículas. Todo se realizó en presencia de nitrógeno para evitar la oxidación del hierro.

Para la solución de cloruro cálcico, se utilizaron 100ml al 0,1M, para ello, se utilizaron 1,156g de cloruro cálcico al 96%, cantidad obtenida de los cálculos:

$$0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1\text{L} = 0,01 \text{ mol}$$
$$0,01 \text{ mol } \text{CaCl}_2 \cdot \frac{110,99 \text{ g } \text{CaCl}_2}{1 \text{ mol } \text{CaCl}_2} \cdot \frac{100 \text{ g}}{96 \text{ g}} = 1,156 \text{ g}$$

Obtenidas las dos soluciones, se fue depositando gota a gota mediante una micropipeta la solución de alginato sódico con las nanopartículas en la solución de cloruro cálcico, la cual se mantuvo nitrogenada y agitada mediante agitador magnético en todo el proceso.

En la figura 36 puede observarse la solución de alginato sódico y las nanopartículas acabando de homogeneizarse mientras la solución de cloruro cálcico se le va suministrando el nitrógeno, y en la figura se puede observar la solución de cloruro cálcico sobre el agitador, lista para poder depositar en ella las gotas de alginato y nanopartículas:



*Figura 36: A la izquierda, las nanopartículas y el alginato se homogeneizan sobre el agitador magnético mientras se elimina el oxígeno de la solución de cloruro cálcico, a la derecha, la solución de cloruro cálcico lista sobre el agitador para que se inicie la esferificación.*

#### *1.1.2.2. Esferificación con alginato sódico disuelto únicamente en nanopartículas:*

El proceso llevado a cabo para este método de aplicación fue exactamente el mismo que el de la esferificación con alginato sódico, con la única diferencia de que los 0,25g de alginato sódico se diluyeron en 25ml de nanopartículas, sin adición de agua destilada.

### 1.1.2.3. *Esferificación con alginato sódico, nanopartículas y nanofibras:*

El proceso llevado a cabo para este método de aplicación fue exactamente el mismo que el de la esferificación con alginato sódico, con la única diferencia de que los 0,25g de alginato sódico se diluyeron en 20g de nanofibras y 5g de nanopartículas, sin adición de agua destilada.

### 1.1.2.4. *Esferificación con alginato sódico mediante pulverizador:*

En esta ocasión se volvió a realizar una esferificación con alginato sódico, manteniendo las mismas proporciones que en la primera esferificación, sin embargo, en esta ocasión, para gotear el alginato sobre el cloruro cálcico se utilizó un pulverizador para que el tamaño de las esferas obtenidas fuera el menor posible.

Posteriormente, para observar mejor los resultados, se realizó una centrifugación a 5000 rpm durante 10 minutos.

### 1.1.2.5. *Película de nanopartículas y alginato sódico:*

Con la intención de obtener un resultado cualitativo, se mezclaron 0,1g de alginato sódico con 10 ml de nanopartículas, hasta que la mezcla fue homogénea.

Después, esta mezcla fue extendida sobre un vidrio de reloj y se dejó secar a temperatura ambiente durante 48 horas con el objetivo de obtener una película formada por la mezcla.

### 1.1.2.6. *Película de nanopartículas y nanofibras:*

Con la intención de obtener un resultado cualitativo, se mezclaron mediante una espátula, una pequeña cantidad de nanofibras con nanopartículas, encontrándose en mayor cantidad las nanofibras que las nanopartículas, hasta que la mezcla fue lo más homogénea posible.

Después, esta mezcla fue extendida sobre un vidrio de reloj y se dejó secar a temperatura ambiente durante 48 horas con el objetivo de obtener una película formada por la mezcla.

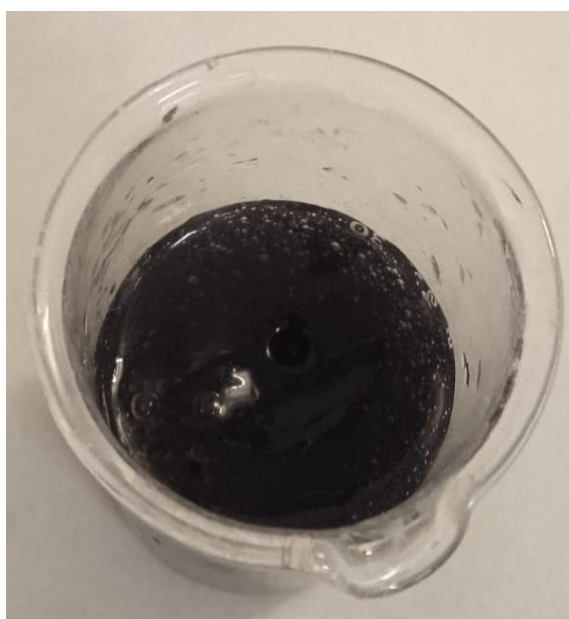
### 1.1.3. Aplicación de las nanopartículas sobre el papel:

Una vez escogida la mejor forma de aplicación, se empezó por producir la mezcla.

Debido a que no se disponía de la concentración de hierro en la solución de nanopartículas, para formar la mezcla se tomó como referencia el mismo ratio que se usó en un estudio simultáneo sobre aplicación de nanopartículas de plata, en el cual para obtener una mezcla al 5% de plata en peso, se utilizaban 100g de nanofibras y 30 de nanopartículas de plata.

Para nuestro caso se utilizó el mismo ratio, pero en cantidades menores, y se prepararon 20 gramos de nanofibras y 7,5 de nanopartículas de hierro, que se mezclaron en un dispersor hasta que la mezcla fue homogénea.

En la figura 37 podemos observar la mezcla:



*Figura 37: Mezcla de las nanofibras y las nanopartículas.*

Se procedió a aplicar sobre el papel la mezcla obtenida.

Para ello se colocó el papel sobre aplicador, donde se sujetó a la base con una pinza que agarraba a la vez una pequeña lámina blanca colocada sobre el papel.

A su vez, sobre el papel y la lámina se encontraba un rodillo, que una vez en marcha el aparato, sería el encargado de aplicar y extender la mezcla sobre el papel.

Delante del rodillo, sobre la lámina blanca, mediante una jeringuilla, se colocaron aproximadamente 10ml de la mezcla y se inició la aplicación.

En la figura 38 puede observarse el montaje con la mezcla justo antes de ser aplicada:



*Figura 38: Aplicador justo antes de aplicar la mezcla sobre el papel.*

Se llevó a cabo una segunda aplicación, en la que la mezcla fue diluida al 50/50.

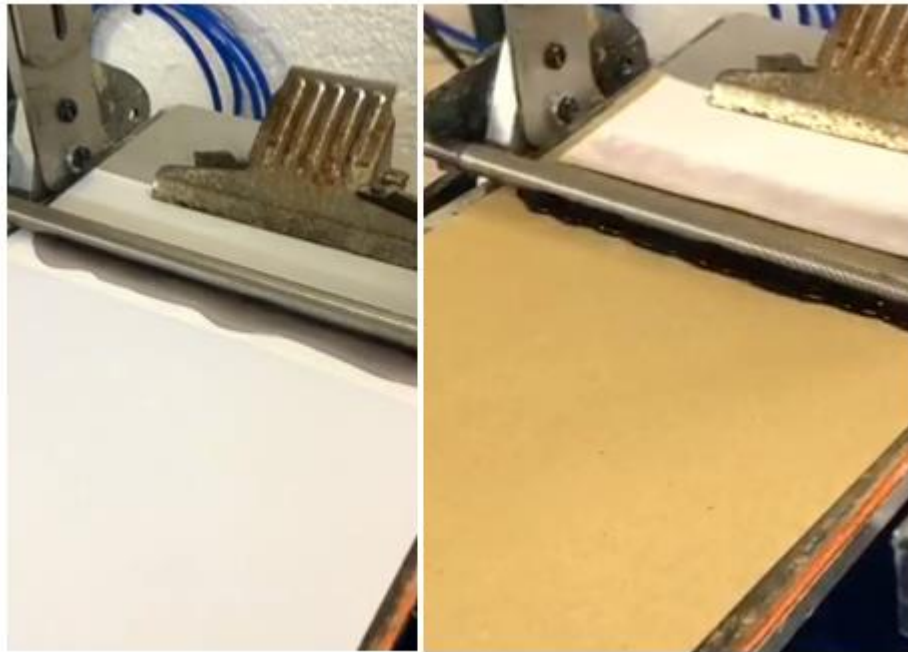
En la figura 39 se puede observar la mezcla diluida, mucho menos densa que la anterior, junto a la jeringuilla usada para aplicar sobre la lámina:



*Figura 39: Mezcla diluida junto a la jeringuilla.*

Después de aplicar esta mezcla mucho menos densa sobre un papel marrón y otro blanco para poder observar bien los cambios del color de las nanopartículas, estos fueron cortados en pequeños trozos rectangulares y envasados al vacío.

En la figura 40 podemos observar la mezcla diluida antes de ser aplicada sobre los distintos papeles:



*Figura 40: A la izquierda la mezcla antes de ser aplicada sobre el papel blanco, a la derecha, la mezcla antes de ser aplicada sobre el papel marrón.*



## 2. RESULTADOS

En este apartado se detallarán los resultados de cada prueba por separado, mostrando las tablas y figuras pertinentes, y comentando que implicó cada resultado para las pruebas que los siguieron.

### 2.1. Síntesis verde de nanopartículas de hierro cero usando condiciones bibliográficas:

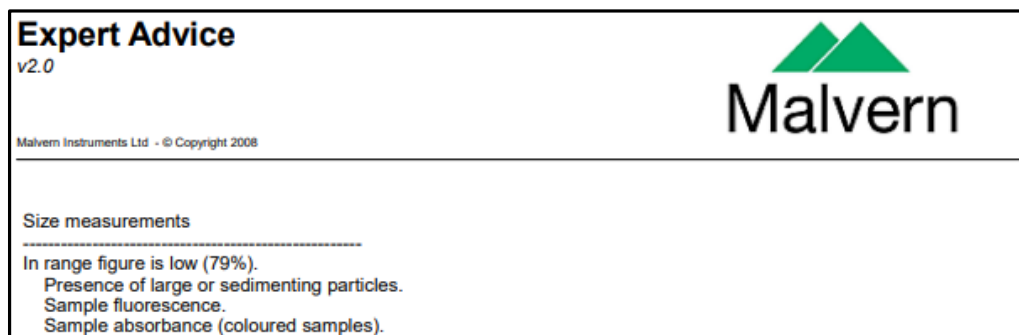
En esta primera prueba, se realizaron dos muestras y se analizó el tamaño de estas mediante el medidor de nanopartículas, el cual realiza tres lecturas de cada muestra. En la tabla se muestran los resultados obtenidos de las dos muestras (muestra 1 seis primeros resultados, muestra 2, seis últimos resultados).

Después de analizar las dos muestras en diluciones del 1/100 (resultados en filas de colores más claros) y observar que los resultados eran mayores a los esperados, se pensó que la dilución debía de ser mayor a la hora de analizar, así que se realizó un segundo análisis de ambas muestras en diluciones 1/1000 (resultados en filas de colores más oscuros).

*Tabla 9: Resultados del análisis de tamaño para la síntesis de nanopartículas de hierro cero en condiciones bibliográficas: Hierro 0,05 M, citrato sódico 180 mM, ácido tánico 4,1 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.*

Muestra	Disolución	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico Mayoritario
1 (Lectura 1)	1/100	552,8	±93,38	100
1 (Lectura 2)	1/100	692,4	±127,5	100
1 (Lectura 3)	1/100	525,7	±98,72	100
1 (Lectura 1)	1/1000	194,3	±27,1	100
1 (Lectura 2)	1/1000	23,38	±3,478	100
1 (Lectura 3)	1/1000	69,04	±14,03	99,6
2 (Lectura 1)	1/100	534,8	±102,36	100
2 (Lectura 2)	1/100	598,92	±95,67	99,9
2 (Lectura 3)	1/100	563,7	±113,8	100
2 (Lectura 1)	1/1000	185,6	±5,89	99,8
2 (Lectura 2)	1/1000	85,6	±10,98	100
2 (Lectura 3)	1/1000	57,64	±18,03	100

Estas segundas lecturas más diluidas dieron resultados más acordes con los deseados, sin embargo, algunas lecturas seguían siendo muy grandes y los informes indicaban que las muestras estaban sedimentándose (Figura 41).



*Figura 41: Informe sobre partículas sedimentándose.*

Independientemente de los resultados obtenidos, el hecho de tener que calentar las muestras hasta los 100°C resultó ser una gran pérdida de tiempo, por no hablar de que en un proceso a mayor escala representaría también un uso importante de energía, peligrando así el título de síntesis verde.

Por estos motivos se procedió a estudiar el efecto de la temperatura en la síntesis de las nanopartículas de hierro cero, además de aumentar la concentración de los agentes reductores y estabilizantes.

## 2.2. Estudio sobre el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de hierro cero:

Este estudio consistió en la realización y posterior análisis de 5 muestras a distintas temperaturas dentro de un rango de entre 20°C y 100°C.

En esta ocasión, se analizó en primera instancia el tamaño de las nanopartículas sintetizadas en cada muestra, y posteriormente la estabilidad de cada muestra.

En la tabla 10 se muestran los resultados obtenidos en los análisis del tamaño:

*Tabla 10: Resultados del análisis de tamaño para el estudio sobre el efecto de la temperatura en las síntesis de nanopartículas de hierro cero. Condiciones: Hierro 0,05 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 8,2 mM, 20°C-100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.*

Muestra	Temperatura (°C)	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico Mayoritario
1 (Lectura 1)	20	762,9	±129,8	100
1 (Lectura 2)	20	846,5	±165,1	100
1 (Lectura 3)	20	77,56	±11,65	98,3
2 (Lectura 1)	50	474,2	±58,29	100
2 (Lectura 2)	50	775,1	±124,9	100
2 (Lectura 3)	50	662,4	±131,1	100
3 (Lectura 1)	75	840,5	±123,5	100
3 (Lectura 2)	75	1014	±180,4	100
3 (Lectura 3)	75	880,7	±229	99,9
4 (Lectura 1)	85	534	±55,4	100
4 (Lectura 2)	85	958,1	±143,6	100
4 (Lectura 3)	85	1086	±182,9	100
5 (Lectura 1)	100	53,91	±6,81	99,9
5 (Lectura 2)	100	92,4	±15,94	99,5
5 (Lectura 3)	100	89,92	±20,31	99,7

En la tabla (Tabla 10) podemos observar como cada muestra está realizada a distinta temperatura, cada una más alta que la anterior.

Todas las muestras muestran tamaños demasiado grandes, por encima de los 100 nm en todas sus lecturas, a excepción de la tercera lectura de la muestra a 20°C y de todas las lecturas la muestra realizada a 100°C, en la que todas las lecturas encajan dentro del rango deseado (10 nm -100 nm).

A continuación, en la tabla 11 se pueden observar los resultados respecto a la estabilidad obtenidos:

Tabla 11: Resultados del análisis de estabilidad para el estudio sobre el efecto de la temperatura en las síntesis de nanopartículas de hierro cero. Condiciones: Hierro 0,05 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 8,2 mM, 20°C–100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.

Muestra	Temperatura (°C)	Potencial Zeta (mV)	SD Potencial Zeta (mV)	% Pico Mayoritario
1 (Lectura 1)	20	-16	±4,37	100
1 (Lectura 2)	20	-16,6	±4,52	100
1 (Lectura 3)	20	-11,4	±4,64	84,1
2 (Lectura 1)	50	-35,8	±5,21	100
2 (Lectura 2)	50	-33,9	±5,71	100
2 (Lectura 3)	50	-35,1	±3,9	100
3 (Lectura 1)	75	15,5	±5,11	77,1
3 (Lectura 2)	75	5,44	±4,74	86,4
3 (Lectura 3)	75	12,3	±4,43	77,5
4 (Lectura 1)	85	-24,1	±5,03	100
4 (Lectura 2)	85	-29,8	±3,4	100
4 (Lectura 3)	85	-26,6	±4,57	100
5 (Lectura 1)	100	-35,2	±6,15	90,6
5 (Lectura 2)	100	-26,9	±4,94	99,7
5 (Lectura 3)	100	-28,5	±4,5	100

Podemos observar como todas las lecturas presentan valores inferiores a -20 mV, a excepción de la muestra sintetizada a 20°C, en donde los resultados no alcanzan el mínimo valor deseado, y la muestra sintetizada a 75°C, en donde los valores son positivos, lo que indica la presencia de otras nanopartículas además de las de hierro cero, ya que la carga de estas es negativa.

La presencia de estas cargas positivas no excluye la presencia de las nanopartículas de hierro cero, ya que si observamos los porcentajes de los picos de las cargas positivas, observamos cómo ninguna llega al 100%. Si observamos la tabla 12, podemos ver como el resto del porcentaje pertenece a picos con cargas negativas:

Tabla 12: Resultados detallados del análisis de estabilidad de la muestra sintetizada a 75°C.

Muestra	Lectura	Potencial Zeta (mV)	SD Potencial Zeta (mV)	% Pico
3	1	15,5	±5,11	77,1
		-143	±3,56	22,9
		-	-	-
	2	5,44	±4,74	86,4
		-148	±2,03	13,6
		-	-	-
	3	12,3	±4,43	77,5
		-143	±3,54	22,5
		-	-	-

Si observamos detalladamente el color de las muestras, podemos observar como mayoritariamente son negras, como las de la figura 42, indicando la presencia de nanopartículas de hierro cero:



Figura 42: Muestras resultantes de las síntesis del estudio de temperatura.

Sin embargo, todas presentan un ligero tono morado, que nos acompañara en la gran mayoría de muestras sintetizadas, como la de la figura 43:

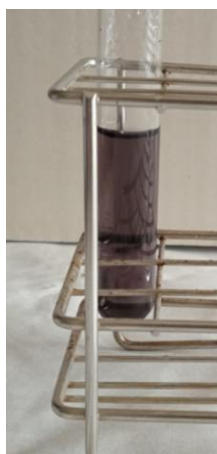


Figura 43: Solución de nanopartículas de hierro con ligero tono morado en una muestra diluida.

Este ligero tono morado se debe a la formación de un complejo soluble formado por la unión entre el hierro II y el ácido cítrico que se hayan podido formar de manera residual (Peerz & Tobón, 2006).

Finalmente, se realizó un segundo análisis de tamaño en una de las muestras (Muestra 3, realizada a 75°C) para comprobar si el paso del tiempo (2 horas) tenía algún efecto significativo sobre el tamaño de las nanopartículas.

En la tabla 13, podemos observar los dos análisis (tres lecturas para cada uno) de tamaño de ambas síntesis:

*Tabla 13: Efectos del tiempo sobre la muestra 3.*

Muestra	Temperatura (°C)	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico Mayoritario
3 (primer análisis, lectura 1)	75	840,5	±123,5	100
3 (primer análisis, lectura 2)	75	1014	±180,4	100
3 (primer análisis, lectura 3)	75	880,7	±229	99,9
3 (segundo análisis, lectura 1)	75	1046	±220,1	100
3 (segundo análisis, lectura 1)	75	871,6	±181,8	100
3 (segundo análisis, lectura 1)	75	1122	±259,9	100

Podemos observar como el tiempo no tiene un efecto significativo sobre los resultados, ya que los dos análisis presentan resultados muy similares.

Para poder descartar la temperatura como variable, se decidió repetir el estudio de la temperatura aumentando el agente estabilizante con la intención de reducir las aglomeraciones y obtener tamaños menores a temperaturas más bajas.

### 2.3. Estudio sobre el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando la concentración de agente estabilizante:

En este segundo estudio sobre el efecto de la temperatura, en el que se aumentó la concentración del agente estabilizante para descartar si la síntesis debía realizarse exclusivamente a la temperatura de 100°C, se realizaron 5 muestras, todas a distinta temperatura; 20, 50, 75,85 y 100°C, al igual que en el estudio anterior.

Además, a la hora de analizar dichas muestras, se realizaron dos análisis, de tres lecturas cada uno, a diferentes diluciones para cada muestra, con la intención de averiguar si la dilución de la muestra analizada afectaba al resultado, como había sucedido en la primera prueba. Las diluciones llevadas a cabo fueron de 1/100 (Filas de colores claros en la tabla) y de 1/1000 (Filas de colores oscuros en la tabla).

En la tabla 14 podemos observar los resultados del análisis del tamaño:

*Tabla 14: Resultados del análisis de tamaño para el estudio sobre el efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando la concentración de agente estabilizante. Condiciones: Hierro 0,05 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 20°C–100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.*

Muestra	Dilución	Temperatura	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico Mayoritario
1 (Lectura 1)	1/100	20	621,1	±75,36	100
1 (Lectura 2)	1/100	20	564,8	±71,41	100
1 (Lectura 3)	1/100	20	950,6	±143,7	100
1 (Lectura 1)	1/1000	20	123,1	±12,77	100
1 (Lectura 2)	1/1000	20	106,3	±11,02	100
1 (Lectura 3)	1/1000	20	478,2	±62,82	100
2 (Lectura 1)	1/100	50	871,2	±115,8	100
2 (Lectura 2)	1/100	50	1074	±158,3	100
2 (Lectura 3)	1/100	50	1006	±158,3	100
2 (Lectura 1)	1/1000	50	-	-	-
2 (Lectura 2)	1/1000	50	142,5	±14,79	100
2 (Lectura 3)	1/1000	50	464	±57,11	100
3 (Lectura 1)	1/100	75	42,98	±10,56	99,9
3 (Lectura 2)	1/100	75	24,87	±5,821	99,9
3 (Lectura 3)	1/100	75	46,39	±12,31	99,8
3 (Lectura 1)	1/1000	75	42,62	±9,804	99,9
3 (Lectura 2)	1/1000	75	37,87	±11,96	100
3 (Lectura 3)	1/1000	75	30,31	±9,857	100

Tabla 14, continuación.

Muestra	Dilución	Temperatura	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico Mayoritario
4 (Lectura 1)	1/100	85	85,19	±18,46	99,6
4 (Lectura 2)	1/100	85	55,91	±14,24	99,8
4 (Lectura 3)	1/100	85	43,86	±16,92	100
4 (Lectura 1)	1/1000	85	29,91	±5,363	100
4 (Lectura 2)	1/1000	85	47,92	±9,801	99,9
4 (Lectura 3)	1/1000	85	60,24	±14,87	99,9
5 (Lectura 1)	1/100	100	50,26	±12,41	99,8
5 (Lectura 2)	1/100	100	34,99	±13,71	100
5 (Lectura 3)	1/100	100	58,18	±13,75	99,8
5 (Lectura 1)	1/1000	100	27,7	±4,36	99,9
5 (Lectura 2)	1/1000	100	56,65	±11,85	99,7
5 (Lectura 3)	1/1000	100	33,41	±11,6	100

Podemos observar como en las primeras dos muestras, 20 y 50°C la tendencia es la misma, al diluir la muestra, el tamaño de las nanopartículas se reduce considerablemente.

A partir de la tercera muestra, es decir, a partir de la muestra sintetizada a 75°C, los tamaños, además de encajar dentro del rango deseado, son muy similares para ambas diluciones.

Los resultados respecto de los análisis de estabilidad pueden encontrarse en la tabla 15:

Tabla 15: Resultados del análisis de estabilidad para el estudio sobre el efecto de la temperatura en las síntesis de nanopartículas de hierro cero aumentando la concentración de agente estabilizante. Condiciones: Hierro 0,05 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 20°C–100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.

Muestra	Dilución	Temperatura	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico Mayoritario Negativo
1 (Lectura 1)	1/100	20	-35,9	±3,36	100
1 (Lectura 2)	1/100	20	-35,7	±3,8	100
1 (Lectura 3)	1/100	20	-37,2	±3,88	100
1 (Lectura 1)	1/1000	20	-119	±4,14	24,2
1 (Lectura 2)	1/1000	20	-115	±3,61	30,7
1 (Lectura 3)	1/1000	20	-114	±4,14	29,8
2 (Lectura 1)	1/100	50	-38,3	±3,84	100
2 (Lectura 2)	1/100	50	-39,2	±3,8	100
2 (Lectura 3)	1/100	50	-41,5	±4,46	100



Tabla 15, continuación.

Muestra	Dilución	Temperatura	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico Mayoritario Negativo
2 (Lectura 1)	1/1000	50	-28,7	±4,15	100
2 (Lectura 2)	1/1000	50	-35,3	±3,95	100
2 (Lectura 3)	1/1000	50	-30,8	±3,69	100
3 (Lectura 1)	1/100	75	-18,1	±6,83	89,5
3 (Lectura 2)	1/100	75	-25,1	±3,78	84,2
3 (Lectura 3)	1/100	75	-20,2	±5,09	76,9
3 (Lectura 1)	1/1000	75	-132	±5,66	24,7
3 (Lectura 2)	1/1000	75	-23,3	±3,03	34,5
3 (Lectura 3)	1/1000	75	-44,5	±3,25	18
4 (Lectura 1)	1/100	85	-126	±4,27	24,2
4 (Lectura 2)	1/100	85	-126	±5,92	15,4
4 (Lectura 3)	1/100	85	-129	±4	24,4
4 (Lectura 1)	1/1000	85	-1	±7,21	40,7
4 (Lectura 2)	1/1000	85	-92,9	±3,35	23
4 (Lectura 3)	1/1000	85	-128	±3,89	14,9
5 (Lectura 1)	1/100	100	-22,6	±4,84	87,4
5 (Lectura 2)	1/100	100	-25,2	±6,29	74,9
5 (Lectura 3)	1/100	100	-23,2	±5,1	100
5 (Lectura 1)	1/1000	100	-34,9	±4,83	76,6
5 (Lectura 2)	1/1000	100	-25,6	±5,61	98,7
5 (Lectura 3)	1/1000	100	-26,7	±4,48	100

Para esta tabla (Tabla 15), se tuvieron solo en cuenta los picos mayoritarios negativos.

Podemos observar cómo tanto en la muestra sintetizada a 20°C como en la sintetizada a 50°C, ambas diluciones parecen estables, en la muestra sintetizada a 75°C vemos como al diluir la muestra, los picos negativos disminuyen. Es también la primera muestra en la que los picos negativos constan de porcentajes inferiores al 100%, indicando la presencia de otras nanopartículas además de las de hierro cero.

La muestra obtenida a 85°C presenta picos negativos muy pequeños en ambas diluciones, y finalmente, la muestra realizada a 100°C presenta estabilidad, además de no presentar mucha diferencia entre los resultados de las dos diluciones. También presenta picos positivos, pero en este caso, estos están en minoría.

---

Después de estudiar los resultados, se decidió trabajar a 100°C, pero se tomó la decisión de realizar un último estudio entre la menor temperatura a la que se habían obtenido partículas del tamaño deseado, 75°C, y la temperatura convencional. Para ello, la siguiente prueba de este trabajo se realizó a ambas temperaturas, y posteriormente se llevó a cabo un estudio comparativo de los resultados a distintas temperaturas.

## 2.4. Síntesis verde de nano partículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro:

En esta primera prueba encaminada a llevar a cabo un modelo RSM, se realizaron dos muestras a 75°C y a 100°C aumentando la concentración de hierro, en concreto 10 veces mayor que en el del resto de las síntesis realizadas hasta el momento.

En la tabla 16 observamos los resultados de los análisis del tamaño de la síntesis realizada a 75°C:

*Tabla 16: Resultados del análisis de tamaño para la síntesis verde de nano partículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro. Condiciones: Hierro 0,5 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 75°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.*

Muestra	Dilución	Temperatura	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico Mayoritario
1 (Lectura 1)	1/100	75	704,3	±139,4	100
1 (Lectura 2)	1/100	75	63,41	±10,85	99,5
1 (Lectura 3)	1/100	75	71,11	±14,4	99
2 (Lectura 1)	1/100	75	412,7	±71,92	100
2 (Lectura 2)	1/100	75	91,25	±19,91	97,7
2 (Lectura 3)	1/100	75	60,2	±54,69	100

Observamos como las muestras realizadas a 75°C presentan tamaños en sus nanopartículas no muy alejados de los deseados, aunque algunas lecturas se muestran tamaños demasiado grandes.

En la tabla 17 observamos los resultados de los análisis del tamaño de la síntesis realizada a 100°C:

*Tabla 17: Resultados del análisis de tamaño para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro. Condiciones: Hierro 0,5 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.*

Muestra	Dilución	Temperatura	Tamaño (nm)	SD Tamaño	% Pico Mayoritario
1 (Lectura 1)	1/100	100	0,6246	±0,06479	100
1 (Lectura 2)	1/100	100	1,106	±0,1581	100
1 (Lectura 3)	1/100	100	264,3	±43,78	100
2 (Lectura 1)	1/100	100	272,7	±34,62	100
2 (Lectura 2)	1/100	100	272,9	±46,96	100
2 (Lectura 3)	1/100	100	336,8	±69,57	100

En las muestras a 100°C observamos como el aumento de hierro ha provocado que una de las muestras presentan tamaños demasiado pequeños, mientras que la otra presente tamaños demasiado grandes.

En la tabla 18, podemos observar los análisis de estabilidad de las muestras a 75°C:

*Tabla 18: Resultados del análisis de estabilidad para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro. Condiciones: Hierro 0,5 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 75°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.*

Muestra	Dilución	Temperatura	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico Mayoritario
1 (Lectura 1)	1/100	75	-17,4	±2,65	4,5
1 (Lectura 2)	1/100	75	-4,98	±3,07	20,4
1 (Lectura 3)	1/100	75	-	-	-
2 (Lectura 1)	1/100	75	-25,2	±1,65	1,4
2 (Lectura 2)	1/100	75	-2,39	±3,93	99,5
2 (Lectura 3)	1/100	75	-	-	-

En la tabla 19, podemos observar los análisis de estabilidad de las muestras a 100°C:

*Tabla 19: Resultados del análisis de estabilidad para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero aumentando 10 veces la concentración de hierro. Condiciones: Hierro 0,5 M, citrato sódico 360 mM, ácido tánico 16,4 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.*

Muestra	Dilución	Temperatura	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico Mayoritario
1 (Lectura 1)	1/100	100	-1,34	±5,28	93,7
1 (Lectura 2)	1/100	100	-3,32	±7,09	100
1 (Lectura 3)	1/100	100	-	-	-
2 (Lectura 1)	1/100	100	-5,26	±6	98,5
2 (Lectura 2)	1/100	100	-8,94	±4,2	94,5
2 (Lectura 3)	1/100	100	-6,98	±6,08	95,2

Observamos cómo aunque ninguna muestra presenta una buena estabilidad, en las muestras realizadas a 100°C, los picos negativos ocupan un mayor porcentaje que en las muestras realizadas a 75°C.

Ya que ambas síntesis con mayores cantidades de hierro habían dado malos resultados en el análisis de estabilidad, pero también de tamaño, y esto podía deberse a un problema de exceso de hierro y no de temperatura, se prepararon tablas

comparativas de la estabilidad en todas las muestras sintetizadas hasta el momento tanto a 75°C como a 100°C, y descartar por completo que la temperatura fuese una variable y no una condición obligatoria

En la tabla 20, encontramos un recopilatorio de los análisis de estabilidad de todas las muestras realizadas a 75°C. En esta ocasión, la celda con el número de la muestra es de color verde si la muestra se considera estable y rojo si se considera inestable.

Tabla 20: Recopilación de los análisis de estabilidad de todas las muestras sintetizadas a 75°C hasta este punto del trabajo. En verde, las muestras estables, en rojo, las inestables.

Muestra	Lectura	Dilución	Hierro	Ácido Tánico	Citrato Sódico	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
1: (Efecto de la temperatura 1)	Lectura 1	1/100	0,05	1,4	10,7	1	15,5	±5,11	77,1
						2	-143	±3,56	22,9
						3	-	-	-
	Lectura 2	1/100	0,05	1,4	10,7	1	5,44	±4,74	86,4
						2	-148	±2,03	13,3
						3	70,3	±9,54e-7	0,3
	Lectura 3	1/100	0,05	1,4	10,7	1	12,3	±4,43	77,5
						2	-143	±3,54	22,5
						3	-	-	-
2: (Efecto de la temperatura 2)	Lectura 1	1/100	0,05	2,8	10,7	1	-18,1	±6,83	89,5
						2	4,59	±3,42	5,4
						3	-39,5	±2,52	2,7
	Lectura 2	1/100	0,05	2,8	10,7	1	-25,1	±3,78	84,2
						2	2,74	±3,78	15,8
						3	-	-	-
	Lectura 3	1/100	0,05	2,8	10,7	1	-20,2	±5,09	76,9
						2	4,56	±6,53	19,5
						3	-37,6	±2,51	2
	Lectura 1	1/1000	0,05	2,8	10,7	1	25,5	±6,47	69,8
						2	-132	±5,66	24,7
						3	49,7	±2,81	3,8
	Lectura 2	1/1000	0,05	2,8	10,7	1	23,8	±3,8	65,5
						2	-23,3	±3,03	34,5
						3	-	-	-
	Lectura 3	1/1000	0,05	2,8	10,7	1	8,1	±2,81	53,5
						2	-44,5	±3,25	18
						3	-23	±3,38	13,6

Tabla 20, continuación.

Muestra	Lectura	Dilución	Hierro	Ácido Tánico	Citrato Sódico	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
3: (Exceso de Fe 1)	Lectura 1	1/100	0,5	2,8	10,7	1	0,201	±4,46	95,5
						2	-17,4	±2,65	4,5
						3	-	-	-
	Lectura 2	1/100	0,5	2,8	10,7	1	11,2	±5,48	79,6
						2	-4,98	±3,07	20,4
						3	-	-	-
	Lectura 3	1/100	0,5	2,8	10,7	1	35	±6,14	100
						2	-	-	-
						3	-	-	-
4: (Exceso de Fe 2)	Lectura 1	1/100	0,5	2,8	10,7	1	6,47	±6,92	97
						2	93	±1,11	1,6
						3	-25,2	±1,65	1,4
	Lectura 2	1/100	0,5	2,8	10,7	1	-2,39	±3,93	99,5
						2	-23,8	±0	0,5
						3	-	-	-
	Lectura 3	1/100	0,5	2,8	10,7	1	1,17	±6,44	94,9
						2	87,6	±1,89	3
						3	34,6	±2,01	2,1

En la tabla 21, encontramos un estudio muy similar, siguiendo los mismos métodos para indicar la estabilidad o no estabilidad de una muestra, solo que en esta ocasión se trata de las muestras realizadas a 100°C:

Tabla 21: Recopilación de los análisis de estabilidad de todas las muestras sintetizadas a 100°C hasta este punto del trabajo. En verde, las muestras estables, en rojo, las inestables.

Muestra	Lectura	Dilución	Hierro	Ácido Tánico	Citrato Sódico	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
1: (Efecto de la temperatura 1)	Lectura 1	1/100	0,05	1,4	10,7	1	-35,2	±6,15	90,6
						2	28,1	±2,25	8,4
						3	-70,1	±1,64	0,9
	Lectura 2	1/100	0,05	1,4	10,7	1	-26,9	±4,94	99,7
						2	37	±4,77e-7	0,3
						3	-	-	-
	Lectura 3	1/100	0,05	1,4	10,7	1	-28,5	±4,5	100
						2	-	-	-
						3	-	-	-
2: (Efecto de la temperatura 2)	Lectura 1	1/100	0,05	2,8	10,7	1	-22,6	±4,89	87,4
						2	-1,51	±4,13	7,4
						3	-39	±2,62	5,2
	Lectura 2	1/100	0,05	2,8	10,7	1	-25,2	±6,29	74,9
						2	-10,3	±3,86	25,1
						3	-	-	-
	Lectura 3	1/100	0,05	2,8	10,7	1	-23,2	±5,1	100
						2	-	-	-
						3	-	-	-
	Lectura 1	1/1000	0,05	2,8	10,7	1	-34,9	±4,83	76,6
						2	-5,19	±3,4	16,9
						3	-17,1	±3,69	6,5
	Lectura 2	1/1000	0,05	2,8	10,7	1	-25,6	±5,61	98,7
						2	-1,03	±1,67	1,3
						3	-	-	-
	Lectura 3	1/1000	0,05	2,8	10,7	1	-26,7	±4,48	100
						2	-	-	-
						3	-	-	-

Tabla 21, continuación.

Muestra	Lectura	Dilución	Hierro	Ácido Tánico	Citrato Sódico	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
3: (Exceso de Fe 1)	Lectura 1	1/100	0,5	2,8	10,7	1	-1,34	±5,28	93,7
						2	18,5	±3,2	6,3
						3	-	-	-
	Lectura 2	1/100	0,5	2,8	10,7	1	-3,32	±7,09	100
						2	-	-	-
						3	-	-	-
	Lectura 3	1/100	0,5	2,8	10,7	1	15,4	±4,12	91,6
						2	28,2	±2,23	8,4
						3	-	-	-
4: (Exceso de Fe 2)	Lectura 1	1/100	0,5	2,8	10,7	1	-5,26	±6	98,5
						2	69,6	±1,59	1,5
						3	-	-	-
	Lectura 2	1/100	0,5	2,8	10,7	1	-8,94	±4,2	94,5
						2	32,9	±2,17	5,5
						3	-	-	-
	Lectura 3	1/100	0,5	2,8	10,7	1	-6,98	±6,08	95,2
						2	29,4	±4,04	3,9
						3	69,7	±1,05	0,9

Estudiando ambas tablas (Tabla 20 y tabla 21) se llegó a la conclusión de que, aunque en las muestras con mayor concentración de hierro, ninguna de las muestras acabó de cumplir los requisitos de tamaño y estabilidad, se puede observar como en las muestras realizadas en las anteriores pruebas y estudios, las que se llevaron a cabo a 100°C presentan mejor estabilidad, concluyendo, por lo tanto, que la temperatura no es un parámetro de la síntesis que pueda variar y que las muestras deben sintetizarse a la temperatura de 100°C.

Se detectó también que las muestras realizadas con mayor concentración de hierro presentaban un tono verdoso, como puede verse en la figura 44, indicando, con toda probabilidad a causa del aumento de hierro, la presencia de  $Fe^{2+}$  (hierro II).



Figura 44: Solución de nanopartículas de hierro con un tono verdoso en una muestras diluida.



## 2.5. Muestras para la búsqueda de las condiciones óptimas para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero mediante un modelo RSM:

Para llevar a cabo el modelo, se sintetizaron 15 muestras, siendo estas los 15 puntos necesarios para el modelo: 1 punto central, 8 puntos iniciales y 6 puntos axiales.

Cada una de las muestras fue diluida 1 a 100 para ser analizada tanto en tamaño como en estabilidad.

Recordemos que para cada muestra se utilizó un código de tres dígitos, los cuales varían entre los valores 1,0 y -1, y que cada dígito indica el valor de concentración de las tres variables: el primero indica el valor de la concentración de ácido tánico, el segundo la concentración de hierro y el tercero la concentración de citrato sódico.

En la tabla 22 podemos observar a qué cantidad corresponde cada uno de los tres dígitos posibles:

Tabla 22: Valores que pueden asumir las variables.

	1	0	-1
Ácido Tánico	0,016M	0,008M	0,004M
Hierro	0,5M	0,275M	0,05M
Citrato de Sodio	0,36M	0,18M	0,09M

En las tablas 23, 24 y 25 podemos observar los resultados del análisis de tamaño para los tres grupos de puntos distintos:

Tabla 23: Resultados del análisis de tamaño de la muestra para el punto central.

Muestra	Lectura	Pico	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico
000	Lectura 1	1	601,3	±171,4	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	869,7	±215,4	5,5
		2	112,1	±22,13	94,5
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	1010	±394	1,8
		2	99,03	±38,71	98,2
		3	-	-	-

Tabla 24: Resultados de los análisis de tamaño de las muestras para los puntos estrella.

Muestra	Lectura	Pico	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico
111	Lectura 1	1	272,7	±34,62	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	272,9	±46,96	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	336,8	±69,57	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
-111	Lectura 1	1	59,7	±14,85	99,4
		2	360,3	±124,1	0,6
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	488,2	±156	1,2
		2	84,12	±20,50	98,8
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	409	±112,6	0,8
		2	71,15	±14,97	99,2
		3	-	-	-
11-1	Lectura 1	1	60,01	±13,03	98,7
		2	418,1	±186,8	1,3
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	607,4	±288,6	6,6
		2	111,8	±36,72	93,4
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	155	±157,3	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
-11-1	Lectura 1	1	-	-	-
		2	31,51	±4,85	100
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	59,46	±15,84	99,5
		2	332,7	±124,3	0,5
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	60,58	±17,58	99,6
		2	368,5	±142,0	0,4
		3	-	-	-

Tabla 24, continuación.

Muestra	Lectura	Pico	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico
1-11	Lectura 1	1	273,1	±90,92	0,2
		2	50,26	±12,41	99,8
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-	-	-
		2	34,99	±13,71	100
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	373,1	±110,8	0,2
		2	58,18	±13,75	99,8
		3	-	-	-
-1-11	Lectura 1	1	92,33	±23,45	97,45
		2	492,3	±166,4	2,5
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	66,75	±16,92	98,7
		2	403,2	±186,4	1,3
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	45,25	±21,37	99,8
		2	531,6	±226,6	0,2
		3	-	-	-
1-1-1	Lectura 1	1	234,5	±51,97	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	30,61	±6,098	99,9
		2	224,1	±72,37	0,1
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	264,4	±66,42	0,1
		2	32,31	±5,46	99,9
		3	-	-	-
-1-1-1	Lectura 1	1	536,9	±121,9	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	559,3	±162,6	1,1
		2	62,8	±12,93	98,9
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	535,8	±151,7	4,9
		2	98,98	±19,14	95,1
		3	-	-	-

Tabla 25: Resultados de los análisis de tamaño de las muestras para los puntos axiales.

Muestra	Lectura	Pico	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico
100	Lectura 1	1	393,5	±69,36	0,9
		2	83,14	±14,49	99,1
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	234,1	±50,74	0,8
		2	52,4	±9,52	99,2
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	203,1	±46,3	0,7
		2	41,68	±7,14	99,3
		3	-	-	-
010	Lectura 1	1	151,1	±19,14	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	278	±53,9	0,3
		2	43,88	±7,04	99,7
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	246	±54,34	0,4
		2	40,61	±6,645	99,6
		3	-	-	-
001	Lectura 1	1	-	-	-
		2	19,66	±3,05	100
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-	-	-
		2	23,38	±4,423	100
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	319,9	±98,84	0,9
		2	72,95	±18,21	99,1
		3	-	-	-
-100	Lectura 1	1	53,1	±6,55	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	92,7	±10,26	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	115,7	±14,64	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-

Tabla 25, continuación.

Muestra	Lectura	Pico	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico
0-10	Lectura 1	1	278,9	±51,04	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	450,8	±84,06	0,6
		2	68,09	±10,72	99,4
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	467,6	±126,8	1,2
		2	84,16	±17,64	98,8
		3	-	-	-
00-1	Lectura 1	1	409,6	±57,64	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	589,8	±115,7	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	438,2	±88,29	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-

En las tablas 26, 27 y 28 podemos observar los resultados del análisis de estabilidad para los tres grupos de puntos distintos:

Tabla 26: Resultados del análisis de estabilidad de la muestra para el punto central.

Muestra	Lectura	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
000	Lectura 1	1	-9,85	±4,14	86,6
		2	60,8	±2,18	13,4
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-2,15	±3,57	97,6
		2	70,8	±9,5e-7	2,4
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-34,3	±4,91	51,5
		2	35,7	±2,3	46,7
		3	-4,36	±2,31	1,8

Tabla 27: Resultados de los análisis de estabilidad de las muestras para los puntos estrella.

Muestra	Lectura	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
111	Lectura 1	1	-5,26	±6	98,5
		2	69,6	±1,59	1,5
		3		±	
	Lectura 2	1	-8,94	±4,2	94,5
		2	32,9	±2,17	5,5
		3		±	
	Lectura 3	1	-6,98	±6,08	95,2
		2	29,4	±4,04	3,9
		3	69,7	±1,05	0,9
-111	Lectura 1	1	-4,93	±2,78	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-3,26	±5,01	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-5,69	±5,39	91,3
		2	12,1	±2,52	8,7
		3	-	-	-
11-1	Lectura 1	1	-5,01	±5,31	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-5,15	±4,26	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-5,17	±4,31	99,6
		2	15,9	±2,54	0,4
		3	-	-	-
-11-1	Lectura 1	1	1,99	±3,67	79,7
		2	-13	±2,69	20,3
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-1,58	±4,39	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-2,89	±3,73	90,3
		2	9,42	±2,5	9,7
		3	-	-	-

Tabla 27, continuación.

Muestra	Lectura	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
1-11	Lectura 1	1	-22,6	±4,84	87,4
		2	-1,51	±4,13	7,4
		3	-39	±2,62	5,2
	Lectura 2	1	-25,2	±6,29	74,9
		2	-10,3	±3,86	25,1
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-23,2	±5,1	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
-1-11	Lectura 1	1	26,9	±7,31	47,3
		2	10,7	±5,19	29
		3	-132	±8,45	18,9
	Lectura 2	1	31,5	±6,46	32,8
		2	5,92	±5,74	28,5
		3	17,6	±3,66	22,6
	Lectura 3	1	27,9	±4,01	41,5
		2	10,3	±4,11	38
		3	-144	±2,69	1,7
1-1-1	Lectura 1	1	-7,94	±6,62	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	0,251	±4,88	90,3
		2	14	±3,05	9,3
		3	27	±0,573	0,4
	Lectura 3	1	-1,23	±5,58	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
-1-1-1	Lectura 1	1	-16,3	±5,32	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-15,7	±4,34	96,2
		2	-30	±2,64	3,8
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-8,02	±4,73	72,6
		2	-21,1	±3,05	27,4
		3	-	-	-

Tabla 28: Resultados de los análisis de estabilidad de las muestras para los puntos axiales.

Muestra	Lectura	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
100	Lectura 1	1	-10,3	±4,74	66,4
		2	-22,9	±33,6	3,91
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-18,3	±5,39	68,7
		2	-5,56	±4,06	31,1
		3	20,1	±0	0,2
	Lectura 3	1	-14,9	±5,8	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
010	Lectura 1	1	-5,2	±3,88	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-5,32	±4,92	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-9,18	±4,32	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
001	Lectura 1	1	-12,6	±4,97	56
		2	-0,137	±3,12	28,6
		3	-24,1	±2,83	15,4
	Lectura 2	1	-14,5	±7,24	74
		2	0,12	±3,55	26
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-13,1	±7,52	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
-100	Lectura 1	1	-16	±5,41	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-1,84	±4,59	77,4
		2	24,2	±3,75	12
		3	12	±3,44	9,4
	Lectura 3	1	-11,8	±4,27	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-



Tabla 28, continuación.

Muestra	Lectura	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
0-10	Lectura 1	1	-84,5	±4,64	54,6
		2	86,2	±4,55	37,1
		3	-100	±3,35	5,2
	Lectura 2	1	-94,3	±5,65	52,2
		2	68,8	±4,87	47,8
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-99,2	±5,5	51,7
		2	63,8	±5,19	48,3
		3	-	-	-
00-1	Lectura 1	1	-2,86	±6,08	99,3
		2	67,3	±0	0,7
		3	-	-	-
	Lectura 2	1	-4,27	±4,09	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	Lectura 3	1	-8,51	±6,02	89,6
		2	60,1	±2,2	7,3
		3	9,75	±2,63	3,1

Después de obtener los resultados, se calcularon los valores medios, tanto en tamaño como en estabilidad, descartando las lecturas que se distanciaran mucho del resto y teniendo en cuenta, siempre que fuese posible (En algunas muestras existían solo valores positivos), únicamente los valores negativos.

En la tabla 29 podemos observar los valores medios obtenidos, posteriormente utilizados para obtener el modelo:

Tabla 29: Valores medios utilizados para llevar a cabo el modelo de optimización.

	Muestra	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)
Central Point	000	105,57	±30,42	-1,85	±11
Star Points	111	294,13	±50,38	-5,22	±5,33
	-111	71,65	±16,77	-4,62	±4,39
	11-1	108,94	±69,02	-5,08	±4,62
	-11-1	50,52	±12,76	-1,44	±3,82
	1-11	47,81	±13,29	-22,18	±5,15
	-1-11	68,11	±20,58	6,64	±4,8
	1-1-1	31,46	±5,78	-2,54	±5,63
	-1-1-1	80,89	±16,035	-14,71	±4,62

Tabla 29, continuación.

	Muestra	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)
Axial Points	100	59,07	±10,38	-12,3	±5,075
	010	42,24	±6,84	-6,57	±4,37
	001	21,52	±3,74	-11,53	±5,97
	-100	87,16	±10,48	-8,4	±4,67
	0-10	76,125	±14,18	-18,722	±5
	00-1	479,2	±87,21	-3,19	±5,25

Mediante la tabla pudo elaborarse el modelo RSM, del que se obtuvieron cuáles eran las condiciones óptimas, tanto para obtener el menor tamaño, como para la mayor estabilidad.

## 2.6. Resultados del modelo de optimización:

Hay que tener en cuenta, que hasta el momento de la elaboración del modelo, no se sintetizó ninguna muestra que encajara por completo dentro de los parámetros deseados de tamaño y estabilidad, sobre todo en las muestras realizadas para obtener el modelo, y, mientras que el tamaño deseado había sido obtenido varias veces, no se puede decir lo mismo de la estabilidad. La tabla para elaborar el modelo RSM fue establecida mediante valores medios de estabilidad, intentando eliminar cualquier pico poco significativo que pudiese interferir a la hora de llevar a cabo un modelo adecuado para la obtención de las condiciones óptimas.

A continuación podemos observar las partes más destacables de los modelos obtenidos.

Las relaciones entre el valor de las variables y el tamaño se encuentran en la siguiente figura (Figura 45):

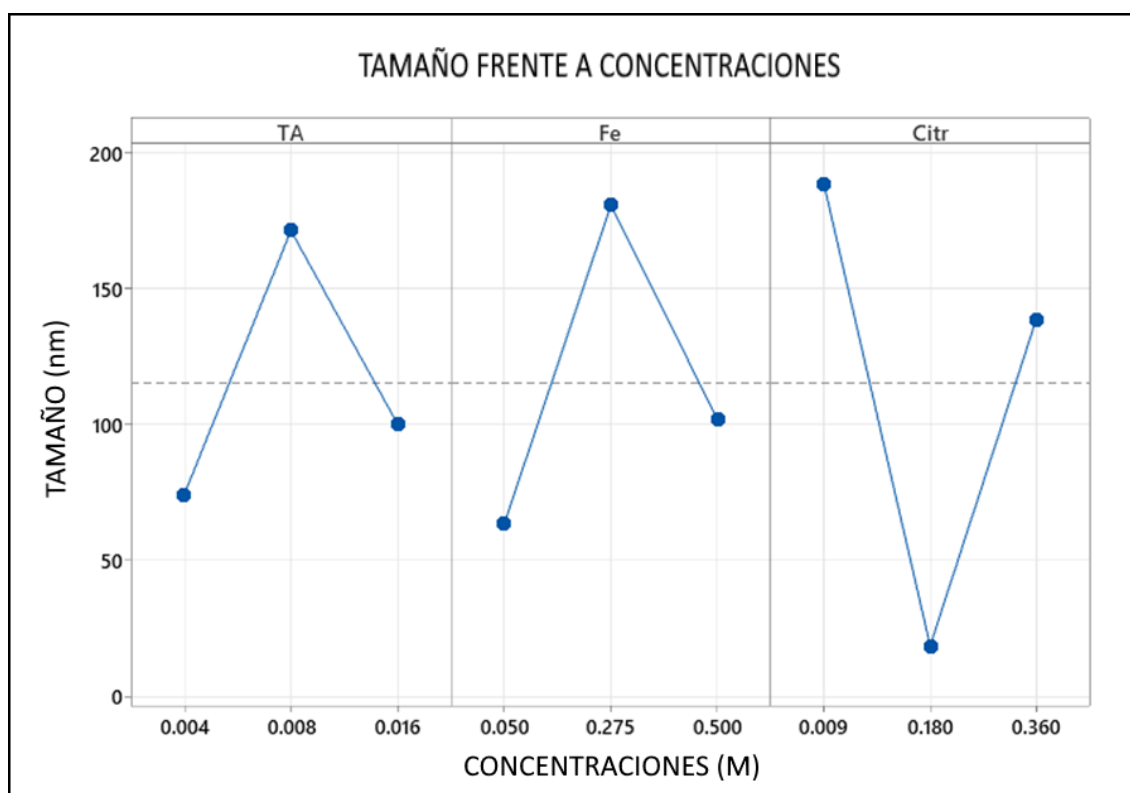


Figura 45: Relación entre los valores de las variables y el tamaño de las nanopartículas.

Observamos como en las concentraciones de ácido tánico y hierro, los dos valores más bajos y en la concentración de citrato sódico, el valor medio nos proporcionan los menores tamaños. Si mantenemos la concentración de citrato sódico en este valor medio fija obtenemos la siguiente gráfica de superficie (Figura 46):

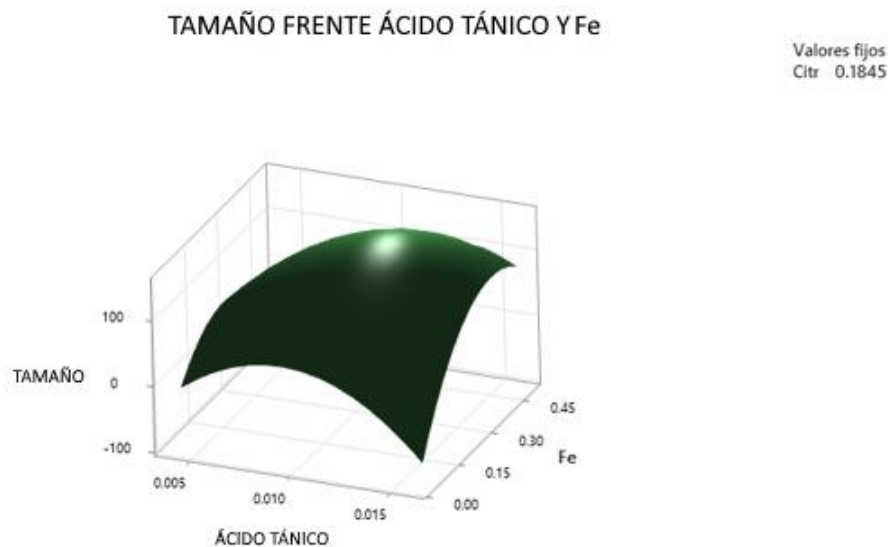


Figura 46: Gráfica de superficie para el tamaño manteniendo fijo el valor del citrato sódico.

En la gráfica de superficie vemos como una menor concentración de hierro favorece un menor tamaño de nanopartículas, al igual que tanto una concentración baja y una concentración alta de ácido tánico, sin embargo, no una concentración media de este.

Por otro lado, las relaciones entre el valor de las variables y el potencial zeta se encuentran en la siguiente figura (Figura 47):

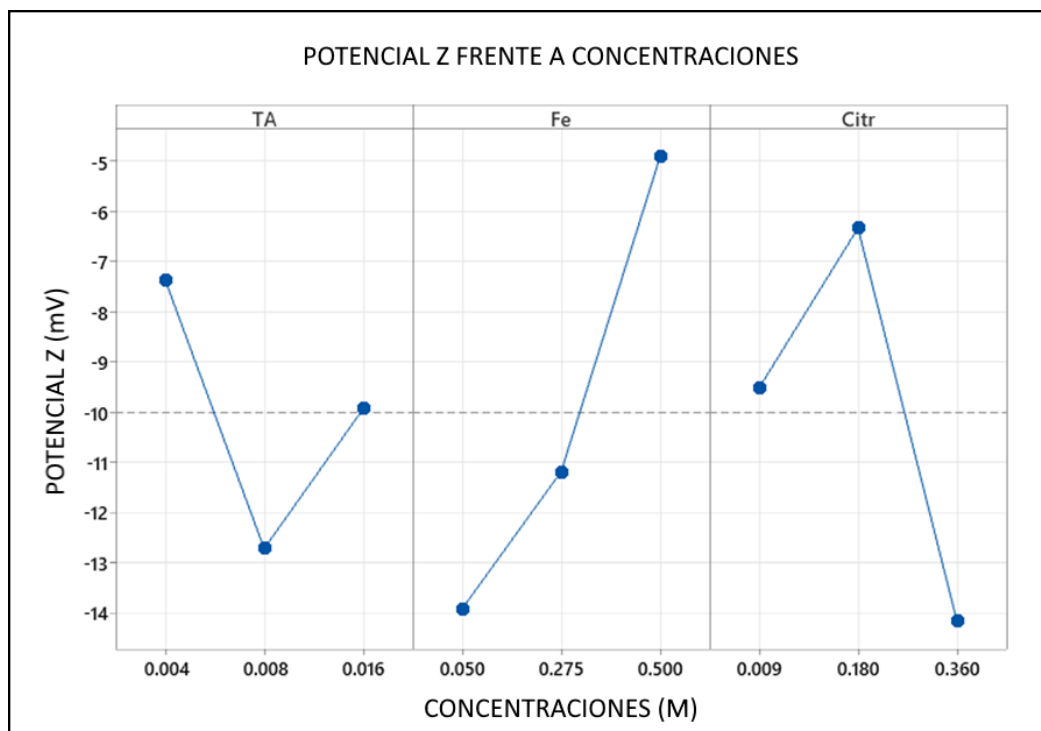


Figura 47: Relación entre los valores de las variables y el potencial Zeta de las nanopartículas.

En esta ocasión, mientras los valores óptimos de la concentración de hierro son los mismos que los óptimos para el tamaño, aquí el ácido tánico favorece a la estabilidad si se encuentra en una posición media, mientras que el citrato sódico lo hace si se encuentra en su máximo valor.

Teniendo en cuenta que si el ácido tánico se encuentra en su máximo valor se obtiene una respuesta similar tanto en el modelo para la estabilidad como en el modelo para el tamaño, su concentración se mantuvo intacta en ese valor para representar la gráfica de superficie de la estabilidad frente a las concentraciones de hierro y citrato sódico que puede observarse en la figura (Figura 48):

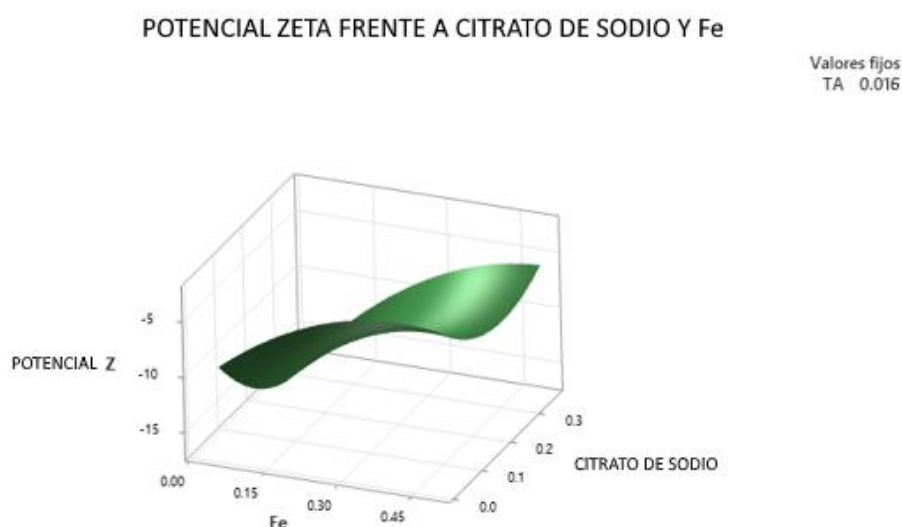


Figura 48: Gráfica de superficie para el potencial Zeta manteniendo fijo el valor del ácido tánico.

Aquí observamos como a menor concentración de hierro y a mayor concentración de citrato sódico, más nos acercamos a valores de potencial z deseados.

En resumen, podemos concluir en que el modelo indica que las condiciones óptimas para un tamaño mínimo son, según la nomenclatura utilizada para las muestras del modelo, -1-10, es decir, ácido tánico al 4,1 mM, hierro al 0,05 M y citrato sódico al 180 mM.

Por lo que a la estabilidad respecta, la muestra óptima sería la compuesta por 0-11, es decir, ácido tánico al 8,2 mM, hierro al 0,05 M y citrato sódico al 360 mM.

Se estableció que una buena combinación de las dos opciones de condiciones óptimas sería 1-10 o bien 1-11, ya que el ácido tánico al 16,4 mM no es la mejor condición óptima ni para el tamaño ni para la estabilidad, pero, como se ha comentado al presentar la gráfica de superficie de la estabilidad, si un buen punto medio para

ambas, la concentración de hierro al mínimo como condición óptima coincide en los dos modelos, tanto en el de tamaño como en el de estabilidad y por último, la concentración de citrato sódico parecía ser muy influyente en los dos modelos, y a falta de un punto medio, se prepararon las dos muestras y se observaron los resultados.

En la tabla 30 aparecen los resultados de las dos muestras:

*Tabla 30: Resultados de los análisis de tamaño y estabilidad de las dos combinaciones de variables consideradas como posibles condiciones óptimas.*

Muestra	Lectura	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	Zeta Potential	SD Zeta Potential
1-11	1	174	±21,91	-5,52	±5,73
	2	27,75	±3,894	-10,3	±3,77
	3	32,75	±5,071	-8,18	±6,48
1-10	1	10,15	±1,053	-25,7	±3,42
	2	73,74	±9,385	-11,8	±3,54
	3	18,55	±2,111	-22,4	±7,02

Puede observarse como los resultados de la muestra 1-10 son mucho mejores tanto en estabilidad como en tamaño que los de la muestra 1-11.

Excepto en la segunda lectura, el tamaño de la muestra escogida es realmente pequeño, hasta ahora, representa la muestra con el tamaño de nanopartículas más pequeñas dentro del rango deseado.

Por otra parte, en lo que a estabilidad respecta, la muestra escogida presenta valores mucho más estables. Estos valores no pueden tomarse como valores absolutos de la estabilidad de la muestra, ya que en la muestra aparecían más picos, sin embargo, si puede establecerse que esos picos eran mucho más uniformes que los de la muestra 1-11, y que ocupaban porcentajes mucho mayores, rozando el 100%, mientras que los de la muestra descartada (1-11) rozaban el 50%, y dentro de esos otros picos se encontraban inclusive cargas positivas.

## 2.7. Síntesis verde de nanopartículas de hierro cero usando condiciones óptimas obtenidas por el modelo:

Escogidas las condiciones óptimas, se prepararon tres muestras en las mismas condiciones, para comprobar que se podía repetir la misma síntesis y obtener resultados similares.

Los resultados obtenidos del análisis de tamaño se muestran en la tabla 31:

*Tabla 31: Resultados del análisis de tamaño para la síntesis de nanopartículas de hierro cero en condiciones bibliográficas: Hierro 0,05 M, citrato sódico 180 mM, ácido tánico 16,4 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.*

Muestra	Lectura	Pico	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico
1	1	1	330,8	±93,01	0,2
		2	40,39	±7,983	99,8
		3	-	-	-
	2	1	362,5	±113,8	0,5
		2	52,37	±10,21	99,5
		3	-	-	-
	3	1	268,7	±70,84	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
2	1	1	216,8	±41,81	0,2
		2	37,6	±6,204	99,8
		3	-	-	-
	2	1	37,55	±17,58	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	3	1	71,19	±42,73	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
3	1	1	65,82	±8,023	100
		2	-	-	-
		3	-	-	-
	2	1	-	-	-
		2	25,61	±3,188	100
		3	-	-	-
	3	1	360	±62,5	0,1
		2	44,86	±6,943	99,9
		3	-	-	-

Observamos como en el tamaño los resultados son más o menos similares en las tres muestras. Aunque todas las lecturas presentan picos pequeños de gran tamaño, la mayoría de picos se encuentran dentro del rango deseado. En las tres muestras se encuentran varios picos que rondan los 40 nm.

Los resultados obtenidos del análisis de estabilidad se muestran en la tabla 32:

*Tabla 32: Resultados del análisis de estabilidad para la síntesis de nanopartículas de hierro cero en condiciones bibliográficas: Hierro 0,05 M, citrato sódico 180 mM, ácido tánico 16,4 mM, 100°C, sin presencia de oxígeno, relación entre solución de hierro y agentes reductores y estabilizantes en ml 3/2.*

Muestra	Lectura	Pico	Estabilidad (mV)	SD Estabilidad (mV)	% Pico
1	1	1	-3,6	±7,21	66,8
		2	15,7	±3,11	29,4
		3	-26	±3,5	3,7
	2	1	-24,4	±4,4	35,5
		2	11,6	±5,18	33,5
		3	-5,25	±4,87	15,5
	3	1	-32,5	±5,26	33,2
		2	2,37	±6,21	30,3
		3	-16	±5,47	25,6
2	1	1	0,796	±5,64	42,4
		2	-21,7	±4,13	20,5
		3	-14,9	±4,03	37,1
	2	1	-7,6	±6,86	58
		2	-141	±3,79	13,6
		3	3,54	±2,74	28,4
	3	1	-14,5	±11,6	79
		2	-134	±8,73	19,7
		3	141	±1,88	1,3
3	1	1	-31,8	±6,07	59,6
		2	-143	±3,87	21,2
		3	21,8	±3,4	14,1
	2	1	-26,1	±8,42	66,4
		2	-145	±2,8	7,3
		3	12,7	±5,44	26,3
	3	1	-23,7	±3,55	65,7
		2	-140	±3,04	24,5
		3	36,3	±3,32	9,8

Por lo que respecta a la estabilidad, podemos observar en la tabla que los resultados parecen muy dispares. Sin embargo, parece repetirse un patrón, aunque aparecen unos cuantos picos muy alejados, la mayoría de las lecturas presentan un



picomayoritario de nanopartículas con carga negativa baja (baja estabilidad), otro pico menor de carga negativa alta (alta estabilidad) y por último, un tercer pico, que suele corresponder con un tercio del área, con carga positiva (otras nanopartículas distintas al hierro cerivalente). Además, si observamos los gráficos, a pesar de que alguna lectura dista mucho del resto, la mayoría presentan picos similares. A continuación se muestran tres gráficos distintos, uno de cada muestra (Figura 49):

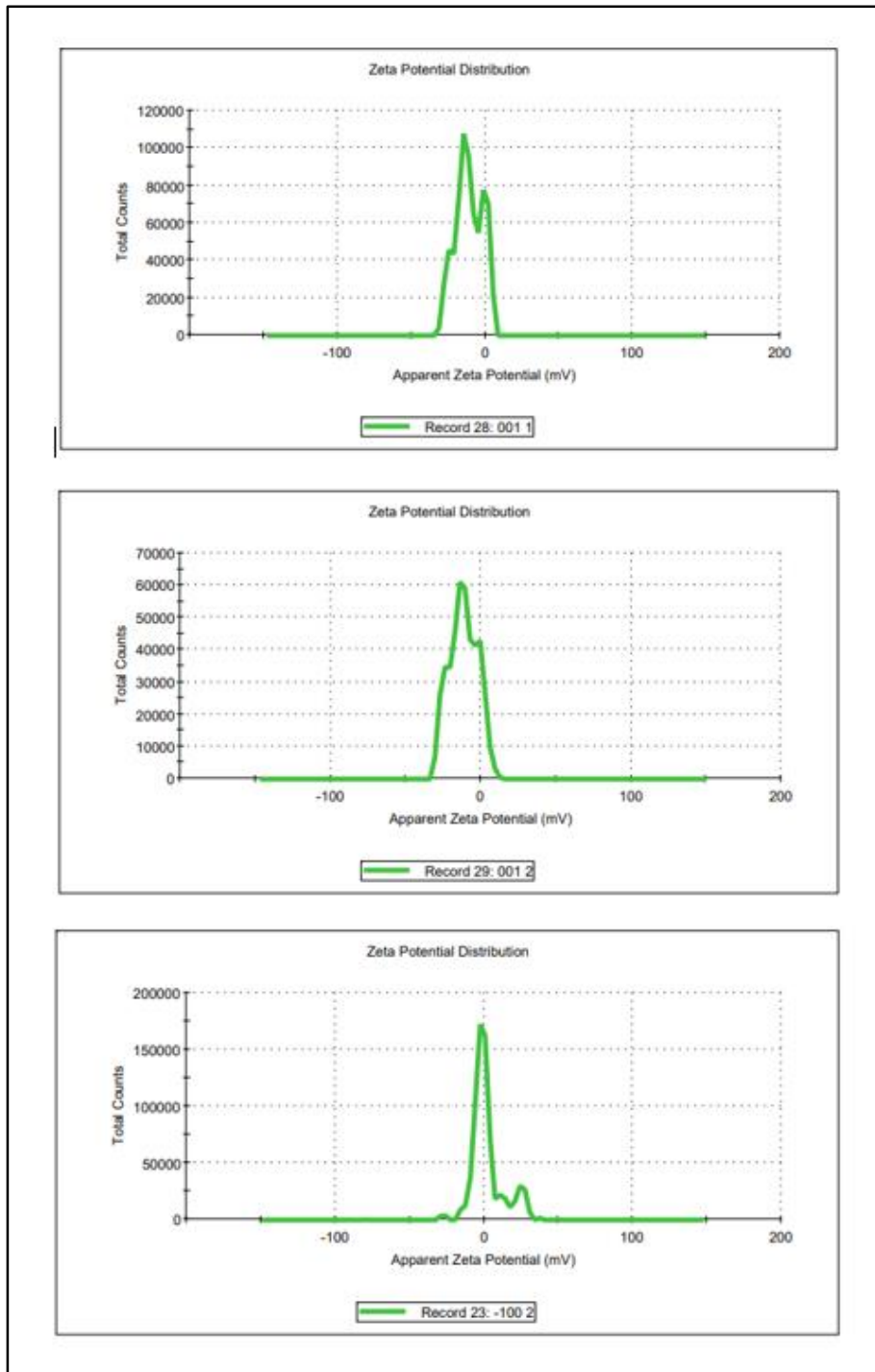


Figura 49: Gráficos obtenidos de los análisis de estabilidad de la muestra en condiciones óptimas.

Una vez comprobado que los resultados eran similares en todas las muestras y que la síntesis podía repetirse sin problemas en las mismas condiciones, se preparó una mayor cantidad de muestra, repitiendo condiciones, y se analizó.

Los resultados del análisis de tamaño se muestran en la tabla 33:

Tabla 33: Resultados del análisis de tamaño de la síntesis de 200 ml de muestra en condiciones óptimas.

Muestra	Lectura	Pico	Tamaño (nm)	SD Tamaño (nm)	% Pico
1	1	1	191,2	±19,83	0,6
		2	64,73	±9,23	99,4
		3	-	-	-
	2	1	222,5	±72,81	1,9
		2	66,67	±10,78	98,1
		3	-	-	-
	3	1	207,5	±70,84	0,8
		2	61,3	±9,76	99,2
		3	-	-	-

Podemos observar como al sintetizar una mayor cantidad de muestra, aumenta el tamaño de las nanopartículas.

Los resultados del análisis de estabilidad se muestran en la tabla 34:

Tabla 34: Resultados del análisis de estabilidad de la síntesis de 200 ml de muestra en condiciones óptimas.

Muestra	Lectura	Pico	Zeta Potential (mV)	SD Zeta Potential (mV)	% Pico
1	1	1	8,62	±9,93	51,2
		2	-15,5	±4,62	14,5
		3	-130	±9,67	13,3
	2	1	2,99	±5,62	46,9
		2	-12,3	±4,14	32,8
		3	-27,8	±5,47	20,3
	3	1	19,4	±9,98	53,6
		2	-11,3	±10,4	27,4
		3	-28,3	±6,32	19

Respecto a la estabilidad, se repite el patrón anterior, sin embargo, el pico perteneciente a nanopartículas de carga positiva ocupa ahora un 50% del área aproximadamente. El resto de picos se reparte entre un pico mayor de nanopartículas con baja estabilidad, y otro más pequeño con mayor estabilidad.

## 2.8. Estudio de las diferentes formas de aplicación de las nanopartículas sobre el papel:

A continuación serán detallados y comentados los resultados de las distintas pruebas realizadas con el fin de encontrar la mejor manera de aplicar las nanopartículas sobre el papel. Estos resultados fueron analizados de manera cualitativa, a diferencia de los resultados anteriores mostrados en este trabajo, los cuales eran principalmente analizados de manera cuantitativa.

### 2.8.1. Esferificación con alginato sódico:

Las esferas de alginato encapsularon perfectamente las nanopartículas. Dichas esferas fueron almacenadas en pequeños recipientes de cristal para observar como evolucionaban con el paso de los días.

En las figuras 50 y 51 podemos observar las esferas recién almacenadas (Figura 50) y las esferas al cabo de varios días (Figura 51):



Figura 50: Esferas recién almacenadas.



Figura 51: Esferas al cabo de unos días.

Podemos observar como inicialmente las bolas de alginato eran negras con un ligero toque morado y poco a poco fue apareciendo un toque, primero verdoso, perteneciente a la oxidación hacia hierro II, y posteriormente, marrón, perteneciente a la oxidación hacia hierro III, muy visibles.

Además de ir oxidándose poco a poco, las esferas resultaron ser consistentes y aguantar sin descomponerse, el único problema resulto ser el tamaño, que dificultaba la aplicación sobre el papel, por lo que se decidió probar más adelante con la pulverización para generar las esferas.

### *2.8.2. Esferificación con alginato sódico disuelto únicamente en nanopartículas:*

El resultado de las esferas de alginato diluidas únicamente en nanopartículas puede observarse en la figura 52:



*Figura 52: Esferificación con alginato sódico disuelto únicamente en nanopartículas:*

En esta ocasión, se formaron pequeñas aglomeraciones insolubles de nanopartículas y alginato, muy inferiores en tamaño a las esferas, que resultaron ser también muy consistentes y oxidarse poco a poco con el paso del tiempo. El principal problema fue la falta de uniformidad, todas las aglomeraciones eran distintas entre ellas, por lo que se descartó esta opción.

### 2.8.3. Esterificación con alginato sódico, nanopartículas y nanofibras:

En la figura 53 podemos observar el resultado obtenido al diluir el alginato en la mezcla de nanopartículas y nanofibras, y posteriormente intentar esferificar la dilución en un baño de cloruro cálcico:



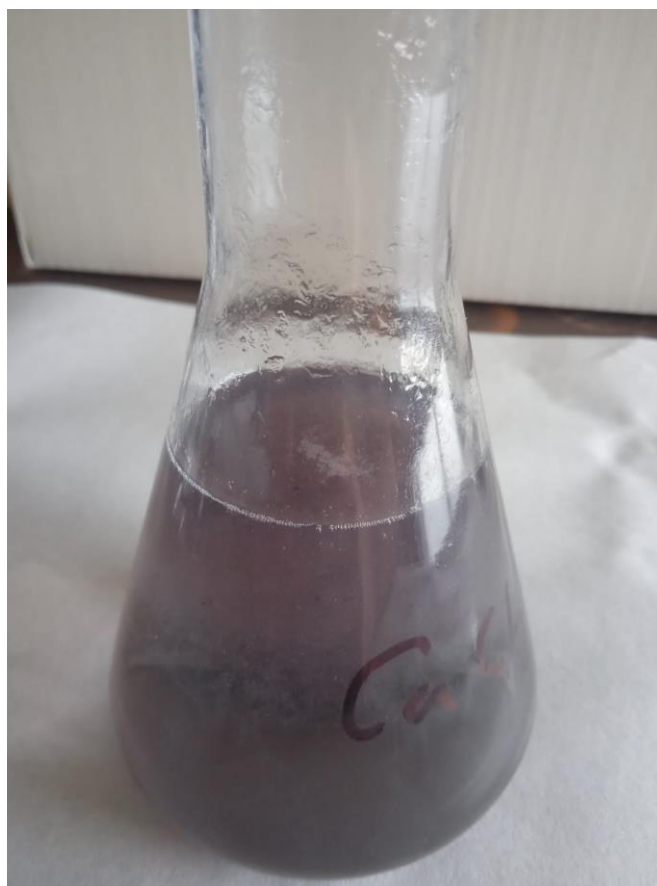
*Figura 53: Esferificación utilizando nanopartículas. Muestra fotografiada al cabo de una semana.*

El resultado fue la formación de un cumulo de una pequeños hilos formados por la dilución de alginato, nanofibras y nanopartículas.

Igual que en el resto de intentos de esferificación, el resultado obtenido fue consistente y mostró oxidación poco a poco con el paso de los días, sin embargo, la naturaleza de su forma descarto también este método de aplicación.

### 2.8.4. Esferificación con alginato sódico mediante pulverizador:

El resultado de la pulverización, mostrado en la figura, fue en una suspensión de pequeñas esferas, de tamaño micro, que encapsulaban las nanopartículas (Figura 54):



*Figura 54: Mezcla de nanopartículas y alginato pulverizada sobre cloruro cálcico.*

Debido a la gran presencia de aire a la hora de pulverizar, la suspensión se volvió principalmente morada, revelando una rápida oxidación de las nanopartículas durante el proceso, motivo por el que se optó por buscar otra solución a la aplicación.

Independientemente a la oxidación, el resultado fue centrifugado para poder observar bien las esferas formadas. Se puede observar el resultado de la centrifugación en la figura 55:



*Figura 55: Precipitado de la centrifugación tras la pulverización.*

Se trata de una formación gelatinosa en la que se encuentran las pequeñas esferas que encapsulan las nanopartículas.

### 2.8.5. Película de nanopartículas y alginato sódico:

Inicialmente, la mezcla sobre el vidrio de reloj tenía un tono morado, era muy líquida y bastante homogénea. En la figura podemos observar la mezcla segundos después de ser depositada sobre el vidrio de reloj (Figura 56):

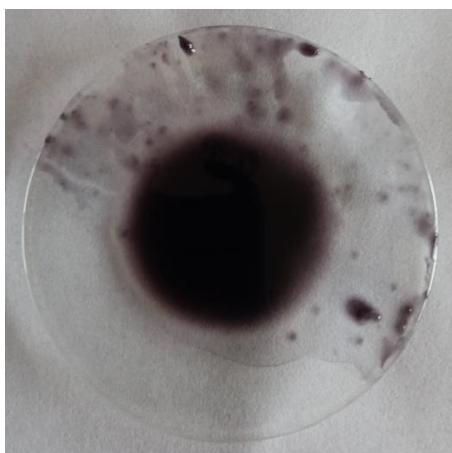


Figura 56: Película formada por una mezcla de nanopartículas de hierro cero y alginato sódico.

Con el paso de los días, a medida que la mezcla fue secándose, la tonalidad morada fue desapareciendo ligeramente, debido probablemente a que las partículas del complejo formado por el hierro 2 y el ácido cítrico, se encontraban principalmente en el agua, ya que estas son solubles, y parecieron ser eliminadas al eliminar el agua.

En la figura 57 puede observarse la mezcla pasados unos días:

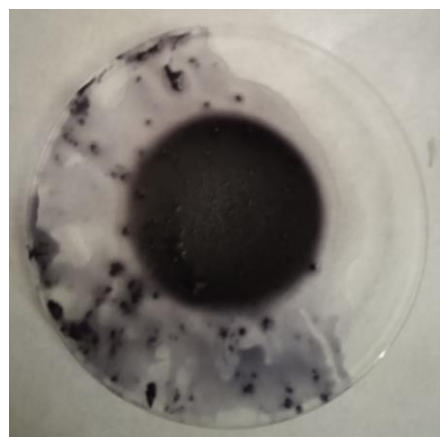
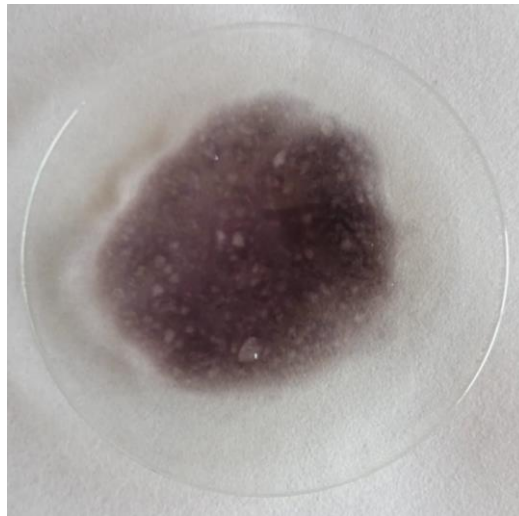


Figura 57: Película formada por una mezcla de nanopartículas de hierro cero y alginato sódico pasadas 48 horas.

### 2.8.6. Película de nanopartículas y nanofibras:

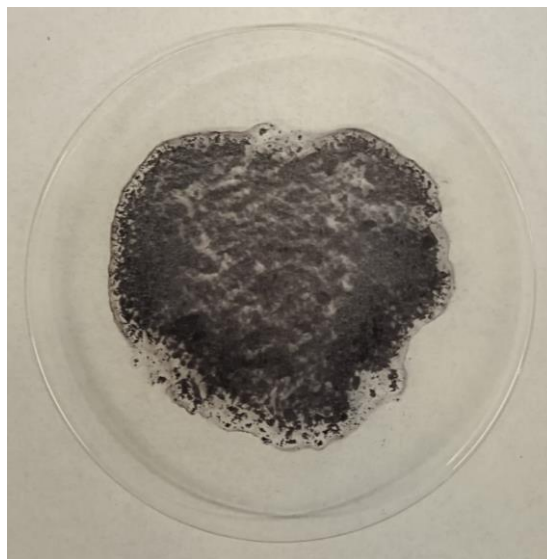
Los resultados de esta película fueron una mezcla mucho menos homogénea que la película con alginato, pero mucho más densa y consistente, y de secado mucho más rápido.

En la figura 58 observamos la mezcla después de depositarla sobre el vidrio de reloj, todavía húmeda y con el tono morado:



*Figura 58: Película formada por una mezcla de nanopartículas de hierro cero y nanofibras de celulosa.*

En la figura, podemos observar la misma mezcla pasados unos días, sin el tono morado y totalmente seca:



*Figura 59: Película formada por una mezcla de nanopartículas de hierro cero y nanofibras de celulosa pasadas 48 horas.*



---

Debido a las buenas propiedades mencionadas que presento esta mezcla, se decidió que este sería el mejor método para aplicar las nanopartículas sobre el papel. El único problema fue la falta de homogeneidad, que se solucionó mediante un disipador.

## 2.9. Aplicación de las nanopartículas sobre el papel:

Debido a la alta viscosidad de la mezcla, la primera aplicación de las nanopartículas mezcladas con las nanofibras sobre el papel, resultó en una aplicación poco homogénea a lo largo de la hoja.

En la figura 60 podemos observar los resultados de la aplicación mencionada:



*Figura 60: Primera aplicación de las nanopartículas sobre el papel*

Observamos como la mezcla se extendió de manera poco uniforme, dejando espacios en blanco entremedio de grandes cantidades de la mezcla.

Debido a esto, se diluyó la mezcla 50 a 50 y se obtuvo una aplicación muchísimo más homogénea.

En la figura 61 podemos observar la aplicación de la mezcla diluida sobre el papel marrón y más abajo, en la figura 62, la misma mezcla aplicada sobre papel blanco:



*Figura 61: Mezcla aplicada sobre papel marrón.*



*Figura 62: Mezcla aplicada sobre papel blanco.*

En ambos casos es difícil apreciar la mezcla sobre el papel, ya que esta cubre toda su superficie en las fotografías.

Algo que se observó en la aplicación de las nanopartículas, fue que la mezcla era prácticamente negra en su totalidad antes de ser aplicada, a duras penas existía la tonalidad morada, a pesar de que siempre había presente un mínimo de esta, sin embargo, justo después de aplicar, la mezcla se volvía principalmente morada, para oscurecerse un poco después de secarse.

Una vez aplicada la mezcla sobre los papeles, estos se cortaron en pequeñas láminas y se envasaron al vacío, como puede verse en la figura 63:



*Figura 63: A la izquierda, el papel blanco envasado, a la derecha el papel marrón envasado.*

## 2.10. Resultados del análisis por ICP-MS:

Se enviaron las muestras utilizadas en la aplicación para determinar la cantidad de hierro que había en ellas mediante un análisis ICP-MS.

En el informe que se recibió, se indicaba que la concentración de hierro en la muestra era de  $302,7 \mu\text{g}/\text{g}$ , o lo que es lo mismo, debido a que la muestra se encontraba en medio acuoso,  $302,7 \mu\text{g}/\text{ml}$  (Figura 64).

Sample	ICP Data Fe (ppm)	Calculated Data for Fe in SPECIMEN ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )
Fe 259.940	3,18	302,7

Figura 64: Resultados del análisis por ICP-MS.

Teniendo en cuenta la concentración de hierro utilizada originalmente para las muestras (0,05 M), se puede realizar un cálculo para obtener el porcentaje de concentración de hierro cero sintetizado respecto a la concentración original:

$$0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 0,01\text{L} = 5 \cdot 10^{-4}\text{mol}$$

$$\frac{5 \cdot 10^{-4}\text{mol}}{0,025\text{L}} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * \frac{55,845\text{g}}{1\text{mol}} * \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} * \frac{10^6\mu\text{g}}{1\text{g}} = 1116,9 \mu\text{g}/\text{mL}$$

$$\frac{302,7 \mu\text{g}/\text{g}}{1116,9 \mu\text{g}/\text{mL}} * 100 = 27,1\%$$

Por lo tanto, observamos como en la muestra analizada, tenemos un 27,1% de la concentración de hierro suministrada inicialmente.

### 3. DISCUSIÓN

En este apartado, se discuten de manera general los resultados obtenidos en las distintas pruebas, detallando sus implicaciones tanto con los objetivos de este trabajo como con pruebas y estudios en futuros trabajos que pretendan avanzar en este campo.

Para empezar, por lo que respecta a las condiciones de síntesis que se han ido modificando a lo largo del proyecto hasta dar con las óptimas, la primera en estudiarse fue la temperatura, y se observó cómo, a pesar de ser posible sintetizar nanopartículas de hierro cero a menos de 100°C, estas se formaban no solo en menores cantidades, sino también con valores de potencial zeta bajos, y, por lo tanto, baja estabilidad, motivos que obligaron a que todas las síntesis se realizaran a 100°C.

Las siguientes condiciones estudiadas fueron las concentraciones de los distintos reactivos.

Algo que quedo establecido muy temprano en el proyecto, es la concentración de hierro, la cual encuentra su valor óptimo en la menor concentración usada en el trabajo, 0,05 M. Esta concentración nos proporcionó los mejores valores tanto en los análisis de tamaño como en los de estabilidad. Concentraciones mayores implicaban la aparición de un tono verdoso prácticamente instantáneo tras la reacción entre el hierro y los agentes reductores y estabilizantes, debido a la rápida oxidación del hierro hacia  $Fe^{2+}$ .

Sin embargo, a la hora de escoger sobre el resto de las concentraciones, nos encontramos frente a una encrucijada.

Por un lado, gracias al modelo de optimización, se observó como las concentraciones óptimas para obtener el menor tamaño dentro del rango deseado (10-100 nm) eran una concentración de ácido tánico del 16,4 mM, y una concentración de citrato sódico del 180 mM. Esta combinación, junto con el hierro al 0,05 M, proporcionó muestras en las que, salvo alguna lectura un poco alejada, los análisis de tamaño mostraban nanopartículas que rondaban los 10-20 nanometros. Por desgracia, los análisis de estabilidad no fueron tan favorables, y estos además mostrar valores bajos de potencial Zeta en algunas de sus lecturas, presentaron también distintos picos, algunos de ellos, aunque pequeños en cantidad, de valores positivos, por lo tanto, valores que no corresponden a las nanopartículas de hierro cero.

Por otro lado, en algunas pruebas iniciales, como por ejemplo en las de los estudios del efecto de la temperatura, encontramos, aunque valores mediocres

respecto al tamaño, buenos valores respecto a la estabilidad. Valores de potencial Zeta menores a los -20 mV en prácticamente todas las lecturas, además de picos uniformes.

Aunque es probable que estas diferencias se deban a las pequeñas variaciones de la concentración de los reactivos (en las muestras con buenos resultados de estabilidad la concentración de citrato sódico es la misma que en las muestras realizadas en las condiciones óptimas obtenidas por el modelo, sin embargo, la del ácido tánico es menor, 8,1 mM) también hay que tener en cuenta que entre esas primeras pruebas y estas últimas, existe un cambio de material (se cambió el baño termostático por los agitadores electromagnéticos con calefacción), además de un cambio en la bombona usada para suministrar el nitrógeno durante la síntesis y eliminar la presencia de oxígeno, ya que esta fue sustituida por una bombona más nueva, con mucha más presión, que provocó en alguna ocasión un exceso de burbujeo y, por lo tanto, pérdida de parte de las soluciones implicadas en la reacción. Estos factores pueden haber también influenciado en el cambio de valores de los resultados entre unas muestras y las otras.

Algo importante a comentar sobre las muestras sintetizadas, es el ligero tono morado que apareció en todas las muestras, a excepción de las que presentaban el tono verde debido a la mayor concentración de hierro. Este tono morado indicaba la presencia de un complejo soluble formado por la unión entre el  $Fe^{2+}$  y el ácido cítrico durante la síntesis de las nanopartículas de hierro cero. Por fortuna, se observó como este complejo se encontraba disuelto en el agua, ya que tras aplicar las nanopartículas y dejarlas secar, el tono morado desapareció.

Finalmente, antes de entrar a discutir los resultados de la aplicación sobre el papel de las nanopartículas, es importante comentar que el rendimiento de estas síntesis es bajo, ya que la concentración de hierro en  $\mu g/mL$  en las muestras analizadas por ICP-MS es solo un 27,1% de la concentración de hierro inicial para llevar a cabo las síntesis.

Por lo que respecta a la aplicación de las nanopartículas sobre el papel, los resultados son menos ambiguos. Existe una forma de aplicación que resultó ser mucho más eficaz que el resto. Se trata de la mezcla entre las nanopartículas y las nanofibras de celulosa, que, después de ser diluida, mostró tener la consistencia ideal para ser aplicada de manera uniforme sobre el papel.

Cabe destacar que en el momento de la aplicación, rápidamente apareció un tono morado en las nanopartículas aplicadas sobre el papel, pero este fue desapareciendo a medida que la película de nanofibras y nanopartículas fue secándose.

---

El resto de métodos de aplicación, a pesar de mostrar buenos resultados respecto a la oxidación paulatina de las nanopartículas, no eran opciones viables, debido a diversos problemas, entre ellos, problemas relacionados con el tamaño y la uniformidad en el caso de las esferificaciones, y de consistencia en el caso de la película de nanopartículas y alginato.

## 4. CONCLUSIONES:

De la discusión general de los resultados se extraen ahora las conclusiones a las que se han llegado a lo largo del trabajo, pudiéndose interpretar estas como respuestas a los objetivos establecidos al principio del proyecto:

- Hallazgo de las condiciones óptimas para la síntesis verde de nanopartículas de hierro cero.

Es importante destacar que a pesar de haberse obtenido nanopartículas de muy buen tamaño, no se obtuvieron nanopartículas muy estables a lo largo del proyecto, además, la cantidad de hierro cero obtenida respecto a la cantidad de hierro utilizada fue muy baja, solo alrededor de un 30% del hierro utilizado paso a ser hierro cero.

### **Tamaño:**

- La temperatura a la que realizar la síntesis para obtener el menor tamaño dentro de un rango entre 10 y 100 nm debe ser de 100°C
- La síntesis debe realizarse sin presencia de oxígeno, mediante la correcta administración de gas nitrógeno.
- La concentración de hierro debe ser de 0,05 M, la del citrato sódico de 180 mM y la del ácido tánico de 16,4 mM.

### **Estabilidad:**

- La temperatura a la que realizar la síntesis para obtener la mejor estabilidad, coincidiendo esta con un potencial Zeta menor a -20 mV, debe ser de 100°C
- La síntesis debe realizarse sin presencia de oxígeno, mediante la correcta administración de gas nitrógeno, es importante que este no burbujee en exceso.
- Se comprobó que el baño termostático dio mejores resultados que los agitadores electromagnéticos con calefacción, a pesar de que estos eran más eficaces para alcanzar temperaturas deseadas.
- La concentración de hierro debe ser de 0,05 M.
- Las concentraciones de citrato sódico y ácido tánico para obtener una buena estabilidad no están claras. Aunque no ideales, los valores de 180 mM para el citrato sódico y 8,2 mM para el ácido tánico mostraron resultados aceptables.



- Síntesis verde de nanopartículas de hierro cero en las condiciones óptimas halladas:
  - Se comprobó que era posible repetir una misma síntesis en igualdad de condiciones varias veces y obtener resultados similares en todas las muestras.
  - Se comprobó también que las condiciones óptimas sirven solo para las proporciones y volúmenes utilizados en las síntesis, siendo estas una proporción de 3/2 en mL entre la solución de agentes reductores y estabilizantes y la solución de hierro, y un volumen de 25 mL por muestra. Si se utilizan dichas condiciones para muestras de mayor volumen, las nanopartículas resultan en tamaños mayores y estabilidades más bajas.
  
- Hallazgo de la mejor forma de aplicación de las nanopartículas sobre el papel:
  - La mejor forma de aplicar las nanopartículas sobre el papel de entre las formas estudiadas en este trabajo es mezclando las nanopartículas con nanofibras de celulosa y extendiendo estas sobre el papel mediante un aplicador.
  - Las proporciones para la mezcla fueron las siguientes: 7,5 g de nanopartículas de hierro cero, 20 g de nanofibras de celulosa. Diluir la mezcla al 50%.

## 5. PRESUPUESTO Y PLANIFICACIÓN:

En este apartado se muestra primero un diagrama de Gantt en el que se muestra la planificación del proyecto con todas sus fases y después un presupuesto de la estimación de los costes totales del proyecto, incluyendo reactivos, pruebas y horas trabajadas.

En el diagrama de Gantt fue obtenido mediante la aplicación ClickUp, y en el aparecen las distintas fases del proyecto y sus duraciones, se estima que el proyecto se inició en la primera semana de febrero, la parte práctica duro hasta finales de la segunda semana de julio y la parte teórica hasta la última semana de agosto, en donde se realizaron las últimas revisiones. Se tiene en cuenta que no se trabajó en semana santa (Del 2 al 9 de abril) ni en gran parte del mes de mayo, debido a que este es época de exámenes finales (Figura 65).

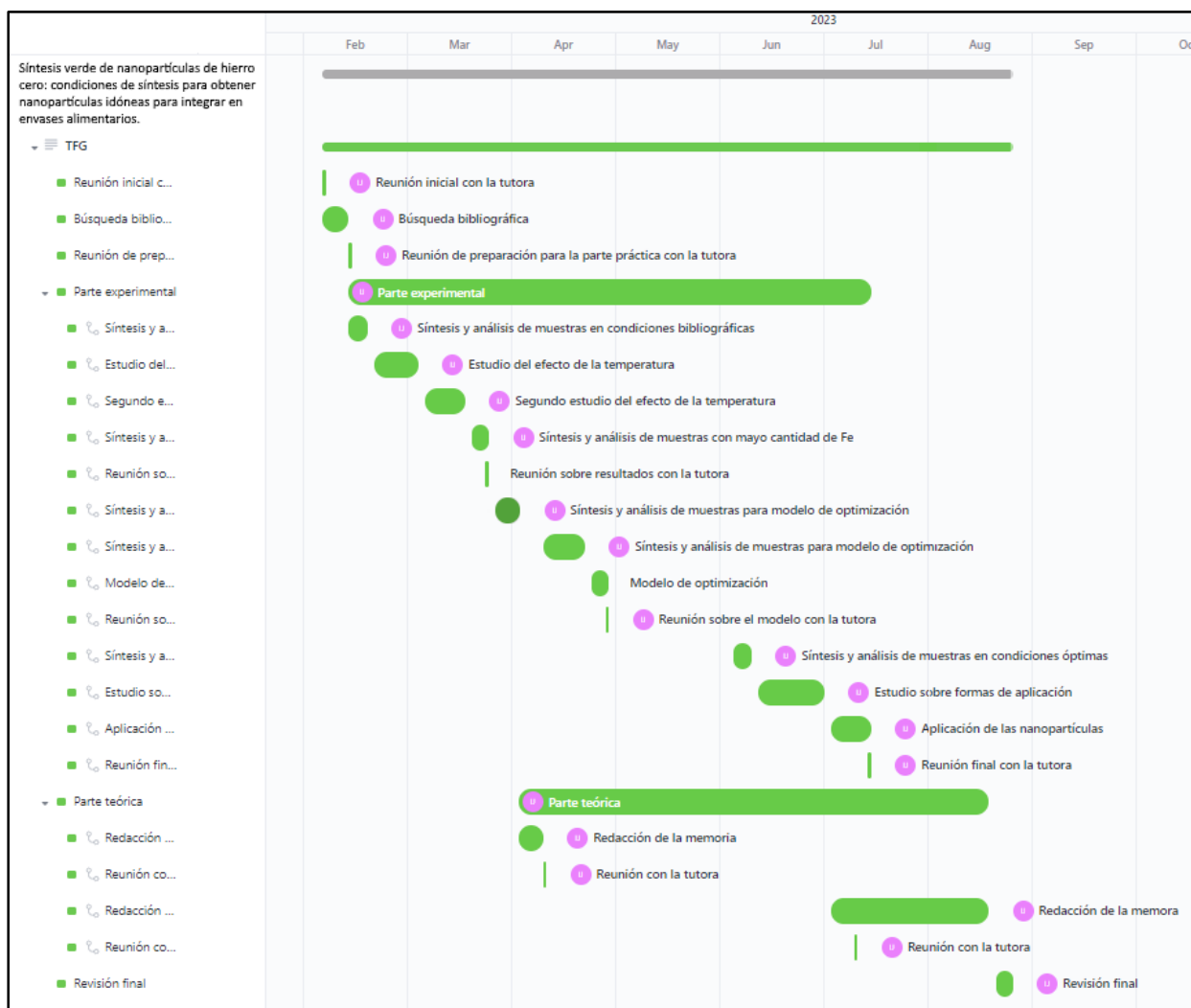


Figura 65: Diagrama de Gantt del trabajo.

En el presupuesto aparecen los distintos gastos relacionados con el proyecto. Estos costes son orientativos. Los precios de los reactivos han sido extraídos de otros proyectos mencionados en la bibliografía, los precios de los análisis externos fueron extraídos de la página de la Universidad de Girona, para el cómputo de horas del ingeniero junior (Autor del trabajo) se tuvieron en cuenta las horas comentadas en la planificación del proyecto, mientras que para las de la tutora se tuvieron en cuenta todas las reuniones y de la semana en la que se realizaron las aplicaciones, a pesar de que estuvo siempre presente para resolver cualquier tipo de duda o proporcionar cualquier tipo de apoyo.

Tabla 35: Presupuesto orientativo del proyecto. Impuestos no repercutidos.

		CANTIDAD	COSTE	COSTE FINAL
	UNIDADES	[g] o [L]	[€/kg] o [€/L]	[€]
REACTIVOS	FeCl <sub>3</sub>	50 g	168,00	8,4
	Ácido tánico	30 g	266,64	7,99
	Citrato sódico	100 g	42,44	4,24
	Gas nitrógeno	10 L	9,72	97,2
	Alginato sódico	5 g	126,00	0,63
	Cloruro cálcico	10 g	105,60	1,06
	Total			
	UNIDADES	[Análisis]	[€/Análisis]	[€]
ANÁLISIS	ICP-MS	1	58,31	58,31
	Total			
	UNIDADES	[h]	[€/h]	[€]
MANO DE OBRA	Horas Ingeniero Junior	400	15	6000
	Horas tutora	30	30	900
	Total			
COSTE TOTAL DEL PROYECTO				7.077,83 €

## 6. REFERENCIAS:

- Aguilar Hernández, M. D. (08 de 2019). *Síntesis verde de nanopartículas de Ag, Au, Cu<sub>2</sub>O y preparación convencional de nanoestructuras de Cu, Cu<sub>2</sub>O y CuO en diferentes morfologías para la evaluación de sus propiedades catalíticas y ópticas*. Obtenido de Repositorio UMSNH *Síntesis verde de nanopartículas de Ag, Au, Cu<sub>2</sub>O*: [http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB\\_UMICH/1334#:~:text=Una%20variante%20de%20este%20m%C3%A9todo,y%20estabilizar%20las%20nanopart%C3%ADculas%20formadas.](http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB_UMICH/1334#:~:text=Una%20variante%20de%20este%20m%C3%A9todo,y%20estabilizar%20las%20nanopart%C3%ADculas%20formadas.)
- AIDANANO. (s.f.). *NANOCELULOSA*. Obtenido de AIDANANO: <https://aidanano.com/nanocelulosa/>
- Anèl·lides. (17 de 07 de 2020). *Islas de plástico*. Obtenido de Anèl·lides: <https://anellides.com/es/blog/islas-de-plastico/#:~:text=La%20isla%20m%C3%A1s%20grande%20del,la%20superficie%20y%20el%20fondo.>
- AQUAE. (22 de 09 de 2021). *Objetivo 2030: reducir el uso de plástico*. Obtenido de Fundación AQUAE: <https://www.fundacionaquae.org/menos-plasticos/>
- Aryal, D. (05 de 02 de 2022). *Green Chemistry: 12 principles of Green chemistry/Sustainable chemistry*. Obtenido de CHEMIST NOTES: <https://chemistnotes.com/organic/green-chemistry-12-principles-of-green-chemistry-sustainable-chemistry/>
- Berton, J. (18 de 10 de 2007). *SFGATE. Continent-size toxic stew of plastic trash fouling swath of Pacific Ocean*. Obtenido de <https://www.sfgate.com/green/article/Continent-size-toxic-stew-of-plastic-trash-2518237.php>
- Carrington, D. (24 de 03 de 2022). *Microplastics found in human blood for first time*. Obtenido de The Guardian: <https://www.theguardian.com/environment/2022/mar/24/microplastics-found-in-human-blood-for-first-time>
- Demirezen, D. A., Yilmaz, Ş., Yilmaz, D. D., & Yıldız, Y. Ş. (13 de 06 de 2022). *Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Ceratonia siliqua L. aqueous extract: improvement of colloidal stability by optimizing synthesis parameters, and evaluation of antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria*. Obtenido de De Gruyter: [https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ijmr-2022-0037/html#:~:text=A%20similar%20study%20has%20been,16%20months\)%20%5B59%5D.](https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ijmr-2022-0037/html#:~:text=A%20similar%20study%20has%20been,16%20months)%20%5B59%5D.)
- El Ministerio del Medio Ambiente. (11 de 04 de 2017). *¿Qué son los ODS?* Obtenido de ODS: <https://ods.mma.gob.cl/que-son-los-ods/>

- Escribano Bella, M. (2020). *Síntesi verda de nanopartícules de ferro zero mitjançant extractes*. Obtenido de <https://dugi-doc.udg.edu/bitstream/handle/10256/21956/Escribano%20Bella%2C%20Miriam%20-%20u1929374.pdf?sequence=1>
- Espuelas Ruiz, A. (2013). *VI-DEC (Vídeos Didácticos de Experimentos Científicos) Química. 7.Bolitas de alginato*. Obtenido de Universidad de Navarra: <https://www.unav.edu/documents/29007/2919627/vi-dec-video07.pdf/>
- Feynman, R. (1963). *The Brownian Movement*. Obtenido de The Feynman Lectures 1: [https://www.feynmanlectures.caltech.edu/I\\_41.html](https://www.feynmanlectures.caltech.edu/I_41.html)
- Fiol, N., Poch, J., & Villescusa, I. (04 de 2005). *Grape Stalks Wastes Encapsulated in Calcium Alginate Beads for Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions*. Obtenido de ResearchGate: [https://www.researchgate.net/publication/233207213\\_Grape\\_Stalks\\_Wastes\\_Encapsulated\\_in\\_Calcium\\_Alginate\\_Beads\\_for\\_CrVI\\_Removal\\_from\\_Aqueous\\_Solutions](https://www.researchgate.net/publication/233207213_Grape_Stalks_Wastes_Encapsulated_in_Calcium_Alginate_Beads_for_CrVI_Removal_from_Aqueous_Solutions)
- Gil Martínez, C. (09 de 2019). *METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (RSM)*. Obtenido de RPubS: [https://rpubs.com/Cristina\\_Gil/RSM](https://rpubs.com/Cristina_Gil/RSM)
- Griffin, S. (29 de 12 de 2017). *Natural Nanoparticles: A Particular Matter Inspired by Nature*. Obtenido de National Library of Medicine: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5789313/#:~:text=Examples%20of%20natural%20and%20biological,as%20the%20Elisenbrunnen%20in%20Aachen.>
- Iglesias, E. E. (26 de 10 de 2022). *Impost especial sobre envases de plàstic no reutilitzables*. Obtenido de FIDE: [https://gremi.net/wp-content/uploads/2022/12/informe\\_fide-el-impuesto-especial-sobre-los-envases-de-plastico-no-reutilizables.pdf](https://gremi.net/wp-content/uploads/2022/12/informe_fide-el-impuesto-especial-sobre-los-envases-de-plastico-no-reutilizables.pdf)
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (2015). *SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO CON NANOMATERIALES*. Obtenido de INSST: <https://www.insst.es/documents/94886/96076/sst+nanomateriales/bd21b71f-d5ec-4ee8-8129-a4fa58480968>
- Jefatura del Estado. (09 de 04 de 2022). *Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular*. Obtenido de BOE: <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2022-5809>
- Linthorst, J. A. (01 de 10 de 2009). *An overview: origins and development of green chemistry*. Obtenido de Springer: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10698-009-9079-4>
- Malvern. (s.f.). *Dispersión de luz dinámica (DLS)*. Obtenido de Malvern Panalytical: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>
- Malvern. (s.f.). *Dispersión de luz electroforética (ELS)*. Obtenido de Malvern Panalytical: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/electrophoretic-light-scattering>

- McMahon, G. (17 de 03 de 2021). *ICP-MS - Instrumentación ICP-MS, Análisis ICP-MS, Fortalezas y Limitaciones*. Obtenido de News Courier: <https://www.news-courier.com/analysis/articles/icp-ms-icp-ms-instrumentation-icp-ms-analysis-strengths-and-limitations-341882>
- National Nanotechnology Initiative. (s.f.). *About Nanotechnology*. Obtenido de NNI: <https://www.nano.gov/about-nanotechnology>
- O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., & Kocur, C. (05 de 02 de 2012). *Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation*. Obtenido de Science Direct: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0309170812000358?via%3Dihub>
- ONU. (25 de 06 de 2015). *La Asamblea General adopta la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible*. Obtenido de UN: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/2015/09/la-asamblea-general-adopta-la-agenda-2030-para-el-desarrollo-sostenible/>
- Parker, L. (08 de 05 de 2023). *Microplastics are in our bodies. How much do they harm us?* Obtenido de National Geographic: <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/microplastics-are-in-our-bodies-how-much-do-they-harm-us#:~:text=Plastics%20in%20humans&text=In%20laboratory%20tests%2C%20microplastics%20have,microplastics%20and%20impacts%20on%20health.>
- Peerz, L., & Tobón, G. (06 de 2006). *COMPUESTOS DE HIERRO PARA SUPLEMENTACIÓN ORAL: PRINCIPIOS Y AVANCES -REVISIÓN SISTEMÁTICA*. Obtenido de SCIELO: [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0121-40042006000100010](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-40042006000100010)
- Pochapski, D. J., dos Santos, C. C., Leite, G. W., Pulcinelli, S. H., & Santilli, C. V. (12 de 10 de 2021). *Zeta Potential and Colloidal Stability Predictions for Inorganic Nanoparticle Dispersions: Effects of Experimental Conditions and Electrokinetic Models on the Interpretation of Results*. Obtenido de ACS Publications: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.langmuir.1c02056>
- Ramirez, A., Benítez, J., Rojas de Astudillo, L., & Rojas de Gáscue, B. (2016). *Materiales polímeros de tipo hidrogeles: revisión sobre su caracterización mediante ftir, dsc, meb y met*. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. Obtenido de [http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0255-69522016000200002#:~:text=Los%20hidrogeles%20son%20geles%20polim%C3%A9ricos,%C3%ADndice%20de%20hinchamiento%20%5B7%5D.](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522016000200002#:~:text=Los%20hidrogeles%20son%20geles%20polim%C3%A9ricos,%C3%ADndice%20de%20hinchamiento%20%5B7%5D.)
- Reeks, M. W. (02 de 02 de 2011). *STOKES-EINSTEIN EQUATION*. Obtenido de Thermopedia: <https://www.thermopedia.com/content/1156/>
- Rozsa, M. (08 de 03 de 2023). *Plastic pollution is filtering up into the fish that we eat*. Obtenido de Salon: <https://www.salon.com/2023/03/08/microplastics-ocean-fish->

- seafood/#:~:text=Baechler%20cited%20a%20recent%20review,are%20carnivoro us%2C%22%20Baechler%20added.
- SCENIHR. (2006). *Nanotechnologies*. Obtenido de [https://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/opinions\\_layman/en/nanotechnologies/l-3/4-nanoparticle-formation.htm](https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/en/nanotechnologies/l-3/4-nanoparticle-formation.htm)
- Sise, E. (18 de 10 de 2016). *Nano top down y botton up*. Obtenido de Slideshare: <https://es.slideshare.net/EDUSISE64/nano-top-down-y-botton-up>
- SMALLOPS. (03 de 11 de 2020). *NANOPARTÍCULAS DE HIERRO, DIFERENTES TIPOS*. Obtenido de SMALLOPS: <https://smallops.eu/nanoparticulas-de-hierro/>
- Universidad Nacional Daniel Alcides Carrión. (2022). *DISEÑO COMPUESTO CENTRAL*. Obtenido de STUDOCU: <https://www.studocu.com/pe/document/universidad-nacional-daniel-alcides-carrion/diseno-experimental/diseno-compuesto-central/35245992>
- Vermeiren L., Heirlings L., Devlieghere F., & Debevere J. (2003). *Oxygen, ethylene and other scavengers*. Obtenido de Science Direct: <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/oxygen-scavenger>
- Wang, W. (2018). *Design Optimization of SBS-Modified Asphalt Mixture Reinforced with Eco-Friendly Basalt Fiber Based on Response Surface Methodology*. Obtenido de ResearchGate: [https://www.researchgate.net/figure/A-three-factor-layout-for-face-centered-central-composite-design-FCCD\\_fig1\\_326709267](https://www.researchgate.net/figure/A-three-factor-layout-for-face-centered-central-composite-design-FCCD_fig1_326709267)