



**Universidad**  
Zaragoza

# Buscando nanopartículas, selectividad y sensibilidad



**Trabajo Fin de Grado**

Departamento de Química Analítica

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

**Curso 2014/2015**

**Realizado por**

**Juan Miguel Pardo Fanlo**

**Dirigido por**

**Gemma Cepriá Pamplona**



## **AGRADECIMIENTOS**

A Gemma Cepriá por su guía y tutela a lo largo de este trabajo.

Al grupo de investigación GEAS (Grupo de Espectroscopía Analítica y Sensores) y al IUCA (Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Ambientales de Aragón) por haberme acogido en sus instalaciones y haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos.

Este trabajo ha sido subvencionado por el proyecto nacional CTQ 2012-38091.

## RESUMEN.

Las nanopartículas (NPs) son partículas de dimensiones entre 1 y 100 nanómetros. Debido a este tamaño, los nanomateriales presentan propiedades físicas y químicas novedosas que pueden ser utilizadas en diferentes aplicaciones nanotecnológicas debido a sus reducidas dimensiones y a su elevado número de átomos superficiales, lo que les confiere propiedades particulares. La importancia de las nanopartículas reside en que propiedades electrónicas, ópticas, mecánicas o magnéticas son sensibles a su tamaño y se pueden modificar, variando su forma y dimensiones. La investigación de nanopartículas es actualmente un área de intenso interés científico debido a su potencial en aplicaciones biomédicas, ópticas y electrónicas. Por tanto, el desarrollo de técnicas y procedimientos de caracterización de las mismas es fundamental.

En este trabajo se pretende comprobar la selectividad y sensibilidad de nanopartículas de plata (AgNPs) frente a un electrodo de oro modificado con una monocapa autoensamblada (SAM) que han sido propuestos como sensores de nanopartículas de plata. La monocapa se forma por interacción del oro con un tiol. Se sabe que las propiedades de las nanopartículas se diferencian de las partículas de plata macroscópicas y por lo tanto la interacción entre nanopartículas de plata y tioles pueden variar de si se trata de  $\text{Ag}^0$  o si son iones  $\text{Ag}^+$ . Es previsible que las nanopartículas presenten diferente comportamiento dependiendo del tiol con el cual interacciona y del tamaño y forma de la nanopartícula. Se trata de comprobar cómo responden tanto las AgNPs como las partículas de plata frente a un electrodo modificado y frente a un electrodo sin modificar y concluir la eficiencia de la SAM como sistema de caracterización de nanopartículas de plata.

Para ello se expuso un electrodo modificado con una SAM a nanopartículas de plata y a iones plata, así como a una mezcla de ambos y se encontró que el mismo electrodo respondía a las nanopartículas y a la plata iónica.

## **ABSTRACT.**

Nanoparticles (NPs) are particles of size between 1 and 100 nanometers. Due to this size, nanomaterials have novel physical and chemical properties that can be used in different nanotechnology applications because of their small size and large number of surface atoms, which gives them particular properties. The importance of nanoparticles relies on electronic, optical, mechanical, magnetic properties that are sensitive to size and can be modified, varying its shape and dimensions. Nanoparticle research is currently an area of intense scientific interest because of their potential in biomedical, optical and electronic applications. Therefore, the development of techniques and procedures for characterizing them is essential.

This paper aims to verify the selectivity and sensitivity of silver nanoparticles (AgNPs) against a gold electrode modified with a self-assembled monolayer (SAM) have been proposed as sensors to silver nanoparticles. The monolayer is formed by interaction of gold with a thiol. It is known that the properties of nanoparticles differ from macroscopic silver and therefore the interaction between silver nanoparticles and thiols may vary in the case of  $\text{Ag}^0$  or  $\text{Ag}^+$  ions are. Foreseeably that nanoparticles present different behavior depending on which interacts with thiol and the size and shape of the nanoparticle. This is to check the SAM selectivity towards AgNPs and to compare it with an unmodified electrode and conclude the efficiency of SAM as nanoparticle characterization procedure.

To achieve this goal, an electrode modified with a SAM was exposed to three different kinds of solutions, one contained silver nanoparticles, another one  $\text{Ag}^+$  and the last one was a mixture of both of them, and it found that the same electrode responded to nanoparticles and ionic silver.

## ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN   | 1  |
| 2. OBJETIVOS  | 5  |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL   | 6  |
| 3.1. VOLTAMPEROMETRÍA DE PULSOS DIFERENCIALES                   | 6  |
| 3.1.1. Optimización del potencial de reducción de $\text{Ag}^+$ | 7  |
| 3.1.2. La velocidad de barrido                                  | 9  |
| 3.2. CONCENTRACIÓN DE $\text{Ag}^+$ Y LA SEÑAL VOLTAMÉTRICA     | 11 |
| 3.3. NANOPARTÍCULAS DE PLATA ADHERIDAS A UN ELECTRODO DE ORO    | 12 |
| 3.4. ELECTRODO MODIFICADO CON UNA SAM                           | 13 |
| 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS                                      | 20 |
| 5. CONCLUSIONES   | 24 |
| 6. BIBLIOGRAFIA   | 25 |

## 1. INTRODUCCIÓN

El término "Nanotecnología" se emplea para describir la creación y manipulación de materiales de carácter estructural dentro de la escala nanométrica. La nanotecnología abarca la producción y aplicación de materiales a escalas que van desde los átomos o moléculas hasta materiales con dimensiones de 100 nm (nanómetros) en sistemas biológicos, físicos y químicos.

El objetivo de esta tecnología es innovar y desarrollar nuevos dispositivos de impacto en diferentes áreas, como por ejemplo, en la conversión de energía, almacenamiento de información, administración de fármacos y mejora de la calidad de los materiales de uso médico.

En particular, las nanopartículas (NPs) son partículas microscópicas de dimensiones entre 1 y 100 nanómetros. Las características de los materiales tradicionales dependen del comportamiento de los electrones en su seno y de cómo están ordenados los átomos en la materia. Esto también sucede en los nanomateriales, pero además se deben considerar las características particulares que surgen de las dimensiones del propio material y de la elevada proporción de átomos superficiales. Debido a esto último, los nanomateriales presentan propiedades físicas y químicas novedosas que pueden ser utilizadas en diferentes aplicaciones nanotecnológicas. Por ejemplo, los nanotubos de carbono presentan una mayor resistencia y dureza con respecto al carbono a nivel macroscópico.

Las nanopartículas existen de forma natural, algunos ejemplos son NPs de humo y las contenidas en bacterias. Se usaban en algunas culturas antiguas como la egipcia aprovechando sus propiedades ópticas y medicinales. La decoración cerámica conocida como Lustre,<sup>1</sup> de más de 1000 años de antigüedad debe sus propiedades estructurales y de composición de brillo a las nanopartículas de cobre que lo integran.

Tienen gran importancia las NPs metálicas, con propiedades muy interesantes como valores de **conductividad eléctrica y térmica altos, exhiben valores de peso y puntos de fusión muy considerables, además, tienen propiedades catalíticas; es decir, son capaces de acelerar una reacción química.** En 1857 Michael Faraday llevo a cabo el primer estudio sistemático de NPs presentando un estudio acerca de la preparación y propiedades del oro coloidal. Desde entonces hasta la actualidad se han logrado grandes avances en el conocimiento de las propiedades de las NPs metálicas. Se han desarrollado diversos métodos de síntesis químicos y físicos, con la finalidad de poder diseñar sus dimensiones, forma, composición, superficie y con ello, poder controlar su comportamiento frente a diversos estímulos (radiación electromagnética o reactividad química).



### *Usos y aplicaciones de las nanopartículas.*

Se estima que de todos los nanomateriales utilizados en productos para el consumo, las nanopartículas de plata (AgNPs) son las que tienen un mayor número de productos en el mercado. Tienen muchas aplicaciones en electrónica, ropa, pinturas, cosméticos, bactericidas, biofungicidas, en medicina como tratamiento de quemaduras, colirios; en la industria farmacéutica y alimentaria.<sup>2</sup>

En los últimos años, la plata ha ganado mucho interés debido a su buena conductividad, estabilidad química y su actividad catalítica y antibacteriana.<sup>3</sup> Las AgNPs se están convirtiendo en una de las categorías de productos de mayor crecimiento en la industria de la nanotecnología, según un informe de investigación de mercado realizado por “Bourne research”. Su fuerte actividad antimicrobiana es la principal característica para el desarrollo de productos con AgNPs, y en la actualidad se dispone de una amplia categoría de productos en el mercado. En el ámbito médico, existen apósitos para heridas, dispositivos anticonceptivos, instrumental quirúrgico y prótesis óseas, todos ellos recubiertos o integrados con AgNPs para así evitar el crecimiento bacteriano. Además, también se está evaluando la utilización de las AgNPs contra el tratamiento de enfermedades que requieren una concentración mantenida de fármaco en sangre o con un direccionamiento específico a células u órganos, como ocurre con el virus del VIH-1, ya que ha sido demostrado que el tratamiento *in vitro* con AgNPs interacciona con el virus e inhibe su capacidad para unirse a las células del huésped. En la vida diaria los consumidores pueden tener contacto con las AgNPs contenidas en aerosoles, detergentes, frigoríficos, lavadoras, chupetes, sistemas de purificación de aguas, pinturas para paredes y productos cosméticos. También se encuentran AgNPs incorporadas en la industria textil para la fabricación de prendas de vestir, ropa interior y calcetines. El resultado es la obtención de rápidos efectos antimicrobianos ó antiolor.

Por último, las AgNPs tienen aplicación en el sector alimentario, concretamente en agricultura y en el envasado de los alimentos. En la agricultura, se emplean para prolongar la conservación de frutos, ya que las AgNPs presentan un efecto fungicida que retarda el crecimiento de hongos. Estas NPs pueden aplicarse junto con un recubrimiento biodegradable en los frutos. Además, las AgNPs también son empleadas en la fabricación de materiales en contacto con los alimentos, eliminando hasta en un 90% el crecimiento de microorganismos en los alimentos, siendo una alternativa a otros métodos de conservación de alimentos que emplean la radiación, tratamiento térmico, almacenamiento a baja temperatura, o la introducción de aditivos antimicrobianos.

### *Importancia de las nanopartículas*

Propiedades electrónicas, ópticas, mecánicas o magnéticas de las nanopartículas son sensibles a su tamaño y se pueden modificar variando su forma y dimensiones.

Debido a ello ha tomado gran importancia la nanociencia y la nanotecnología ya que el estudio de las distintas propiedades de las nanopartículas resultan muy atractivos para fabricar nuevos dispositivos y materiales que podrían utilizarse en muchos campos de la ingeniería actual, los cuales llegarían a tener características extremadamente superiores a las de los dispositivos y materiales actuales.

Las innovaciones basadas en nanotecnología darán respuesta a gran número de los problemas y necesidades de la sociedad y suponen un desafío para las actividades industriales y económicas.

La nanotecnología es una nueva tecnología que puede ser relacionada con otros tipos de conocimientos, lo que estimula que aumente la potencialidad de sus aplicaciones.

#### *Caracterización de nanopartículas.*

A la hora de caracterizar una nanopartícula se busca conocer principalmente su composición química, su tamaño y su forma así como la concentración de nanopartículas de las que se dispone.

Existen diferentes tipos de análisis y metodologías de caracterización de NPs dependiendo del tipo de propiedades que se quieran estudiar.<sup>4</sup> Para determinar el diámetro se tiene la Microscopía Electrónica (EM), la Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM) y de efecto túnel (STM), el Fraccionamiento Campo-Flujo (FFF) y la Dispersión Dinámica de Luz (DLS). La técnica EM y AFM para el área, LC-MS para su masa. Mediante la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se puede medir el tamaño y el grado de aglomeración de las NPs. También es posible emplear la Difracción de Electrones de Área Seleccionada (en inglés SAED) para determinar sus direcciones de crecimiento y orientaciones superficiales. Para analizar su composición elemental a granel se dispone de ICP-MS y de ICP-OES, mientras que si se dispone de una sola nanopartícula se emplea la combinación de Microscopía Electrónica de Transmisión junto con Espectroscopía de Rayos X (TEM-EDX) y si se dispone de una población de nanopartículas se emplea la técnica FFF-ICP-MS.

Para el análisis de otras características como por ejemplo su velocidad de disolución se emplea la Voltamperometría.

#### *Modificación de un electrodo para capturar nanopartículas.*

Para detectar y cuantificar AgNPs se requieren métodos analíticos fiables y asequibles. Hay una posibilidad muy interesante modificando los electrodos convencionales empleados en técnicas electroquímicas.

Se sabe que las propiedades las AgNPs se diferencian de las partículas de plata macroscópicas y por lo tanto la interacción entre AgNPs y tioles<sup>5</sup> pueden variar de si se trata de  $\text{Ag}^0$  o si son iones  $\text{Ag}^+$ . Se puede preveer que las AgNPs presentan diferente interacción o comportamiento dependiendo del tiol con el que interacciona y del tamaño y forma de la nanopartícula. La modificación de un electrodo metálico voltamétrico con tioles en forma de SAM, es una operación sencilla que ha sido utilizada para estos fines.

Otra de las posibles modificaciones se realiza usando un electrodo de carbono vítreo modificado en cisteína electropolimerizada<sup>6</sup> y que también está basada en la interacción de  $\text{Ag}^0$  con el azufre.

Cuando se utiliza un electrodo de carbono vítreo modificado en cisteína, cantidades significativas y reproducibles de AgNPs se adhieren a la superficie, lo que no sucede cuando la superficie de carbón vítreo no está modificada.

#### *Electrodo de oro modificado con una SAM para detección de AgNPs.*

En este trabajo fin de grado se pretende estudiar el análisis y caracterización de nanopartículas de plata mediante el uso de un electrodo modificado con una monocapa autoensamblada (SAM).

Las monocapas se encuentran con frecuencia en biología. Una micela es una monocapa, y la estructura que forman los lípidos en las membranas biológicas, la bicapa lipídica son dos monocapas juntas.

Las monocapas autoensambladas son agregados moleculares formados espontáneamente en la superficie por adsorción (autoensamblaje molecular) y están organizados en dominios ordenados más o menos grandes.

Para el estudio se prepara una SAM depositando un alcanotiol, el hexa-1,6-ditiol (HDT) sobre la superficie de oro del electrodo de trabajo.

Este electrodo de oro modificado con una SAM de HDT se emplea para la caracterización de AgNPs y los resultados, se comparan con los resultados obtenidos cuando se dispone del electrodo de oro sin modificar.

## **2. OBJETIVOS.**

### **2.1. OBJETIVOS GENERALES.**

- Desarrollar las habilidades necesarias para desenvolverse en un trabajo experimental que requiera la necesidad de utilizar varios equipamientos poniendo en práctica los conocimientos adquiridos a lo largo de la licenciatura y colaborar con los miembros de un equipo.
- Llegar a ser consciente de las repercusiones medioambientales derivadas del uso de las tecnologías actuales en la vida cotidiana.

Estos objetivos genéricos se alcanzan persiguiendo los siguientes objetivos específicos.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Estudio bibliográfico para completar y ampliar en la medida de lo necesario los conocimientos adquiridos durante el grado que van a ser necesarios para comprender los resultados que se obtengan.
- Estudio del comportamiento electroquímico del nanomaterial para elegir las condiciones más adecuada sobre las que fundamentar un método de detección.
- Construcción de SAM sobre electrodos metálicos. Control de la calidad del recubrimiento en origen y con el paso del tiempo y los usos.
- El estudiante detectará fallos en el funcionamiento de sus equipos y buen estado de su material, así como las condiciones necesarias para un buen mantenimiento del mismo.
- Saber deducir conclusiones con toda la información recogida, con el estudio de los datos experimentales y de la bibliografía recogida.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### *Voltamperometria.*

Como técnica de estudio se emplea la Voltamperometría<sup>7</sup> que consiste en controlar el potencial (Voltios) de un electrodo en contacto el analito y se mide la corriente resultante (Amperios).

Se emplea un sistema de tres electrodos: un electrodo de trabajo,<sup>8</sup> un electrodo auxiliar y un electrodo de referencia.<sup>9</sup>

El electrodo de trabajo (ET) aplica el potencial deseado de forma controlada facilitando la transferencia de electrones con el analito. El electrodo de trabajo usado en todos los experimentos es de Oro.

El electrodo de referencia (ER) tiene como función controlar el potencial del ET. En ningún momento pasa corriente. Tiene un potencial de reducción conocido. Los ER empleados son de Ag/AgCl/NaCl 3M.

Por último está el electrodo auxiliar (EA) o contraelectrodo, la corriente eléctrica medida circula entre éste y el electrodo de trabajo. Es de un material inerte, en este caso, Platino.

En primer lugar se comprobará que el electrodo de referencia funciona correctamente (ver *anexo 5*) y después se pasará a la optimización de parámetros instrumentales: Potencial y velocidad de barrido. Los estudios de selectividad de las SAM se harán por voltametría de pulsos diferenciales, por tanto en primer lugar habrá que encontrar los parámetros instrumentales idóneos.

La celda electroquímica: electrodos de trabajo, referencia y auxiliar se comentan en el *anexo 5*.

#### 3.1. VOLTAMPEROMETRÍA DE PULSOS DIFERENCIALES.

En esta ocasión se utiliza la Voltametría de Redisolución de Pulso Diferencial<sup>10</sup> para estudiar la selectividad de las SAM frente a AgNP en presencia de Ag<sup>+</sup>. Es necesario encontrar los parámetros experimentales más adecuados para su detección y diferenciación. En primer lugar se optimizó el potencial al cual se reduce Ag<sup>+</sup> a Ag<sup>0</sup> sobre el electrodo de oro y en segundo lugar se estudió el rango de concentraciones en que se puede trabajar. Hay que tener en cuenta que la concentración de Ag<sup>+</sup> presente en una disolución que contiene AgNP puede ser muy baja, por lo que se necesita utilizar una técnica más sensible que la voltametría cíclica,<sup>11</sup> como la voltamperometría de pulsos diferenciales.

### 3.1.1. Optimización del potencial de reducción de $\text{Ag}^+$ .

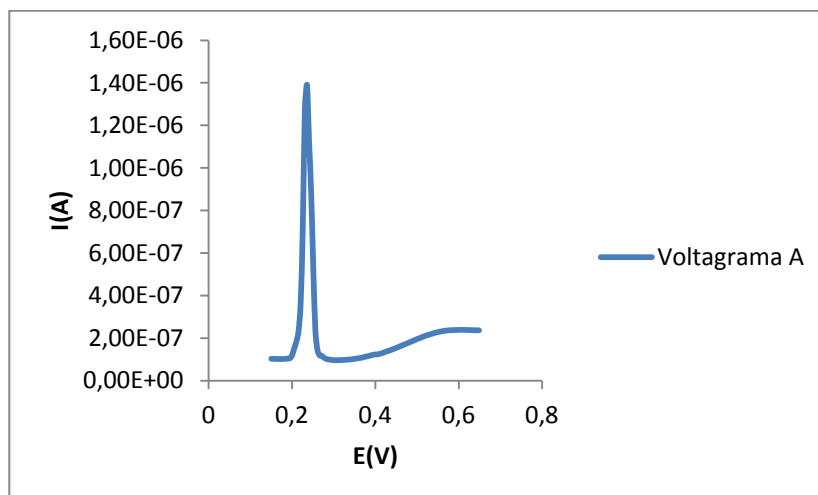
Para ello se van a realizar distintos experimentos con disoluciones de plata variando el potencial de deposición (-0'1 V, -0'05 V, 0 V, 0'05 V, 0'1 V, 0'15 V, 0'2 V y 0'3 V) al cual se preconcentra la plata en forma de  $\text{Ag}^0$  sobre la superficie del electrodo de oro.

La concentración de  $\text{AgNO}_3$  debe ser muy pequeña,  $10^{-7}$  M. *Disolución 1 del anexo 2 de preparación de disoluciones.*

Se coloca la celda con la disolución preparada junto con el ET de oro, el ER y  $\text{N}_2$  borboteando la disolución para desplazar al  $\text{O}_2$ , evitando que oxide la plata depositada sobre el electrodo.

Antes de realizar la medida que interesa, es necesario introducir una etapa de pretratamiento. Es necesario preconcentrar  $\text{Ag}^+$  en la superficie, es decir introducir una etapa de deposición. En este caso será necesario agitar durante la etapa de preconcentración para favorecer la llegada de  $\text{Ag}^+$  al electrodo.

El potencial adecuado debe ser menor que el  $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0)$  que es 0'8 V vs ENH o bien menor que 0,6 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{AgCl}$ , NaCl 3M. Para encontrarlo se realiza un voltagrama de una disolución de plata de concentración  $10^{-7}$  donde encontramos que el pico de plata aparece a 0,236 V por tanto el potencial de preconcentración tiene que ser menor que este valor. Se puede observar el resultado en la *gráfica 1*. Los *parámetros instrumentales utilizados se pueden ver en el anexo 4.1*. El tiempo de duración de esta etapa puede ser de hasta 30 minutos, en este caso se intentará que sea lo menor posible, para agilizar el proceso global. Se intentará trabajar con un tiempo de 30 s.



*Gráfica 1. Voltagrama A de pulso diferencial  $\text{AgNO}_3$   $10^{-7}$  M. Velocidad 10 mV/s, Potencial inicial 0,15 V y Potencial final 0,65. Tiempo de deposición de 30 segundos.*

Una vez pasados los 30 segundos de preconcentración, se produce la etapa de barrido en la que se devuelve toda la plata a la disolución. En el voltograma aparece un pico debido a la reoxidación de la plata. Si toda la plata ha sido oxidada, un segundo barrido dará lugar a un voltograma sin picos, igual a un blanco. Por ello siempre se hizo un segundo barrido consecutivo sin etapa de preconcentración para comprobar si el electrodo había quedado limpio de plata. Si se obtenía un pico, se efectuaban tantos barridos como fuese necesario hasta conseguir la eliminación del pico, ver el *anexo 6.1*.

En los casos en los que esto no fue suficiente, se procedió a efectuar una etapa de limpieza electroquímica, aplicando un potencial de 0,65 V durante 30 s. Sólo si este procedimiento no resultaba eficaz se recurría al pulido y sonicación del electrodo. Este pulido mecánico se intenta evitar ya que implica un cambio en las condiciones superficiales lo que puede afectar negativamente a la reproducibilidad de los resultados.

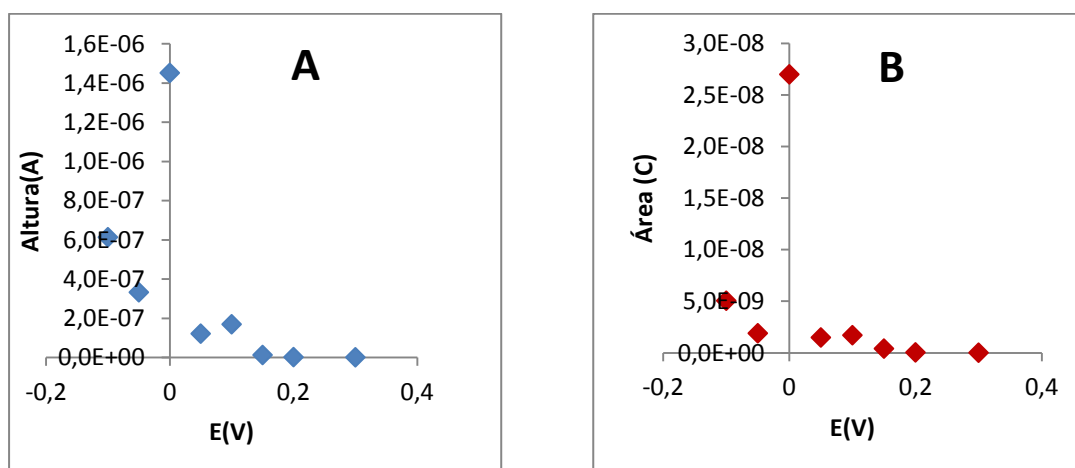
El electrodo de trabajo se deja en ácido nítrico 1:10 durante 24 horas para que quede limpio.

Lo siguiente será probar la variación del potencial de deposición. Para ello se realizarán 3 medidas para cada uno de los potenciales nombrados (-0'1V, -0'05 V, 0 V, 0'05 V, 0'1 V, 0'15 V, 0'2 V y 0'3 V).

En la *tabla 1* se muestran los resultados de la influencia del potencial de preconcentración:

| Potencial (V) | Altura (A) | Área (C) |
|---------------|------------|----------|
| -0,1          | 6,14E-07   | 5,06E-09 |
| -0,05         | 3,33E-07   | 1,91E-09 |
| 0             | 1,45E-06   | 2,70E-08 |
| 0,05          | 1,22E-07   | 1,50E-09 |
| 0,1           | 1,70E-07   | 1,72E-09 |
| 0,15          | 1,31E-08   | 4,22E-10 |
| 0,2           | 2,37E-09   | 5,62E-11 |
| 0,3           | 1,51E-09   | 2,52E-11 |

*Tabla 1: Alturas y áreas obtenidas para los distintos potenciales de preconcentración.*



Gráfica 2: Influencia del potencial de preconcentración en el pico de plata: A alturas de pico, B áreas de pico.

En la gráfica 2 la mayor señal se obtiene para 0 V, por tanto se puede concluir que el potencial óptimo es el de 0 V.

### 3.1.2. La velocidad de barrido.

Estudio de la influencia que tiene la velocidad de barrido al pico en el voltograma de redisolución de la plata.

En la celda una disolución de  $AgNO_3$   $10^{-7}$  junto con  $KNO_3$  1M y agua MilliQ del mismo modo que para el estudio del potencial. *Disolución 1 del anexo 2.*

En esta ocasión se va cambiando la velocidad de barrido. Para ello se deja fijo el valor Step potential y se irá cambiando el valor de Interval time o viceversa según la velocidad que se quiere.

$$Velocidad\ de\ barrido\ (mV/s) = \frac{Step\ Potential\ (mV)}{Interval\ time\ (s)}$$

El proceso puede estar controlado por difusión o por transferencia de carga. Se comenzará con velocidades de barridos lentas evolucionando hacia velocidades más rápidas. Conforme se aumente la velocidad los picos que a velocidades pequeñas serán pequeños, irán volviéndose grandes y anchos. Las velocidades pequeñas en torno a 10 mV/s. El estudio se realiza con 5, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mV/s. Se van a realizar 3 medidas de cada una de las velocidades. Igual que en el apartado 3.1.1. se apaga la agitación 10 segundos antes de que acabe la etapa de preconcentración dejando reposar la disolución. Antes de realizar la medida se retira el borboteo de  $N_2$  dejando que forme una cámara de gas en la celda. Como en el



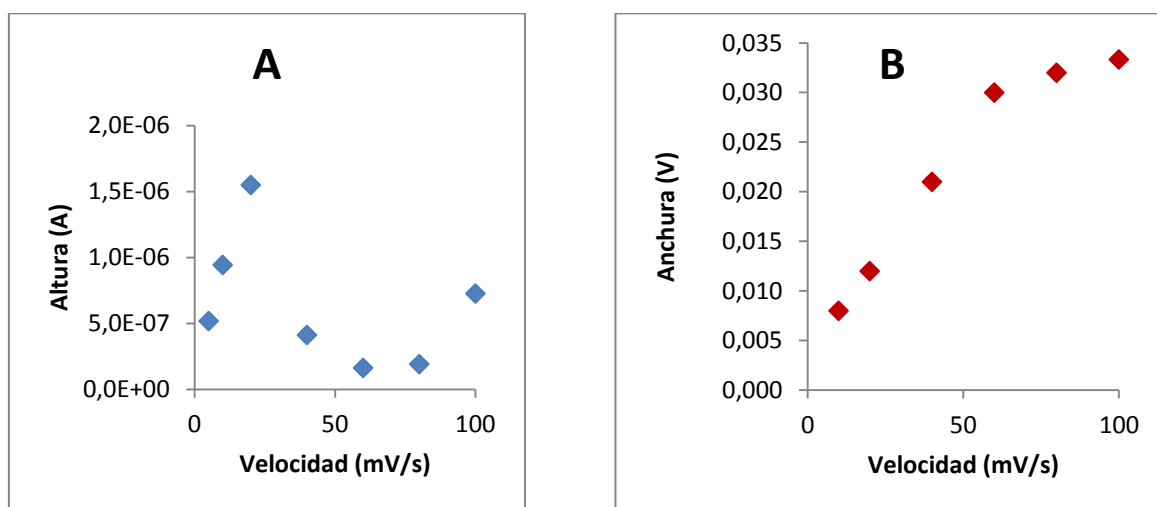
estudio del potencial, después de cada medida se realiza un voltograma de control, sin deposición, para comprobar que se ha redissuelto toda la plata.

Se utilizó un potencial de deposición 0 V y un tiempo de deposición de 30 segundos. El resto de parámetros se han descrito ya en *el anexo 4.2*.

Los resultados obtenidos para cada velocidad se muestran en la *tabla 2*.

| Velocidad | Altura(A) | Anchura (V) |
|-----------|-----------|-------------|
| 5         | 5,18E-07  | -           |
| 10        | 9,43E-07  | 0,008       |
| 20        | 1,55E-06  | 0,012       |
| 40        | 4,12E-07  | 0,021       |
| 60        | 1,63E-07  | 0,030       |
| 80        | 1,91E-07  | 0,032       |
| 100       | 7,26E-07  | 0,033       |

*Tabla 2. Alturas de pico en función de la velocidad*



*Gráfica 3: Influencia de la velocidad en el pico de plata: A alturas de pico, B anchuras de pico.*

Observando la *gráfica 3* se concluye que la velocidad de barrido óptima es de 20 mV/s, velocidad que ofrece mayor altura de pico y además no se produce un ensanchamiento considerable del pico, lo que nos garantiza que la reversibilidad del proceso se mantiene, lo cual es un factor positivo para mantener la reproducibilidad del procedimiento. Los procesos reversibles son aquellos que tienen una velocidad de transferencia de carga entre el electrodo y el ión o molécula rápida.

Ya se dispone del potencial y de la velocidad de barrido adecuados para el resto del trabajo: 0 V y 20 mV/s.

### 3.2. LA CONCENTRACIÓN DE $\text{Ag}^+$ Y LA SEÑAL VOLTAMÉTRICA.

En esta sección se intenta observar la relación existente entre la cantidad de  $\text{Ag}^+$  o de AgNP en la disolución y la señal voltamétrica obtenida con el fin de encontrar el rango de concentraciones para el cual se obtiene una relación lineal entre ambas. Se pretende realizar una serie de rectas de calibrado usando como patrones disoluciones de  $\text{Ag}^+$  y compararlas con una recta de calibrado para AgNPs de 40 nm y ver si guardan cierta similitud o por el contrario presentan comportamiento totalmente distinto frente al electrodo de oro.

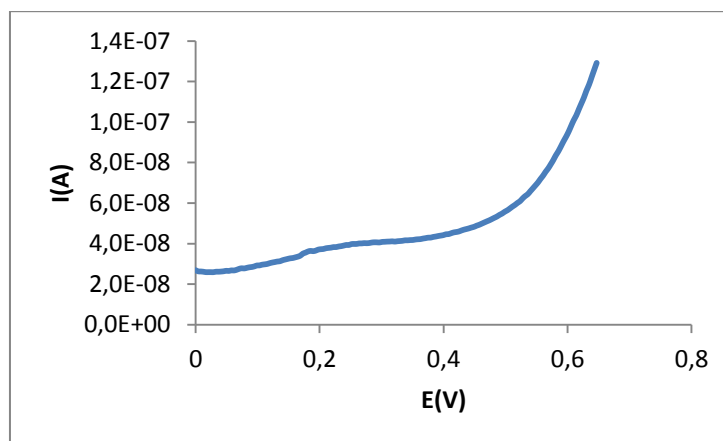
Para encontrar la correcta forma de preparación de los patrones se realizaron 4 rectas de calibrado de disoluciones de  $\text{Ag}^+$  que se detallan en el *anexo 3*. Siguiendo el procedimiento adecuado se procede de la misma forma para preparar una recta de calibrado con las AgNPs de 40 nm. Se comprobó que la mejor manera de prepararla era por adición de los microlitros adecuados de un patrón a la celda voltamétrica. La preparación de la recta de AgNPs en el *anexo 2, disolución 4*.

#### *Recta de AgNPs.*

Potencial inicial de 0 V, tiempo de deposición de 60 segundos, velocidad de 20 mV/s y con agitación.

Para la realización de esta experiencia se dispone una suspensión de nanopartículas de plata de 40 nm. Tienen una concentración de 24 ppm, es decir  $2,2249 \cdot 10^{-4}$  M. Se prepara una recta con concentraciones de AgNPs de  $10^{-10}$  M,  $10^{-8}$  M,  $10^{-7}$  M, y  $10^{-6}$  M siguiendo el mismo procedimiento de añadir a la celda el volumen requerido en cada ocasión. Se parte de nuevo de un blanco (1ml  $\text{KNO}_3$  1M + 9ml agua MilliQ) y se mide de la más diluida a la más concentrada. La preparación se detalla en el *anexo 2, disolución 4*. En teoría sólo se debería tener  $\text{Ag}^0$  y por tanto no obtener señal.

Observando los voltagramas, la ausencia de picos indica que las concentraciones de  $\text{Ag}^+$  están por debajo del límite de detección. Se ve por ejemplo en la *gráfica 4* para una concentración de  $10^{-8}$  M de AgNPs.



*Gráfica 4. Voltagrama de la disolución AgNPs  $10^{-8}$  M. Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial 0 V y Potencial final 0,65 V.*

### 3.3. NANOPARTÍCULAS DE PLATA ADHERIDAS A UN ELECTRODO DE ORO.

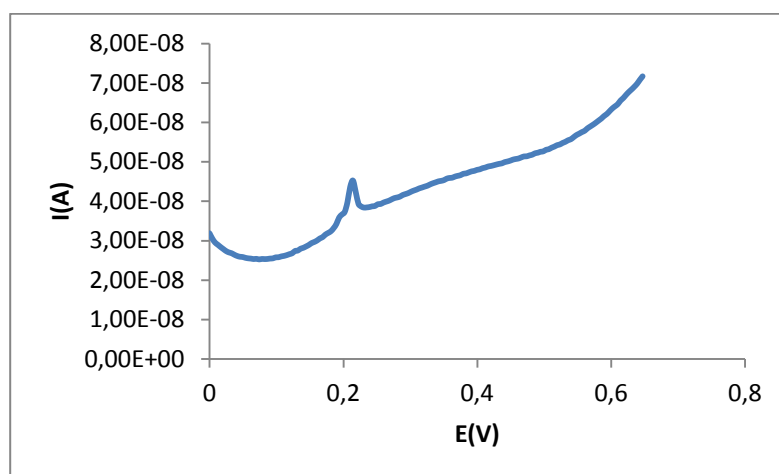
En esta experiencia se trata de ver el comportamiento de AgNPs que se han depositado sobre la superficie de un electrodo de oro sin modificar. Se realiza por voltametría de pulso diferencial sin agitación (Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial 0 V y Potencial final 0,65 V).

Primero se realiza la medida de un blanco (1ml KNO<sub>3</sub> + 9 ml agua MilliQ). Posteriormente con las AgNPs 40 nm de concentración  $2,2249 \cdot 10^{-4}$  M se prepara otra disolución de  $10^{-5}$  M de AgNPs. Se detalla esta preparación en el *anexo 2, disolución 7*. Se toman 3 µl de AgNPs  $10^{-5}$  M y se depositan en la superficie del electrodo de Au y se deja secar.

Una vez hecho el blanco. Esos 3 µl de AgNPs  $10^{-5}$  M depositados sobre la superficie del electrodo se deben secar en vertical, durante 10 minutos aplicándole nitrógeno con cuidado para que la gota permanezca en el mismo sitio hasta que se complete el secado. Esto se realiza para que no se oxiden las nanopartículas. Se quiere evaporar el disolvente y que las nanopartículas de plata queden adheridas a la superficie de Au.

Finalizado el secado, se introduce el Electrodo de Au junto con las AgNPs adheridas a su superficie en la celda que contenía la disolución de blanco. Saldrá un pico en una posición determinada. Se pretende conocer la cantidad y tamaño de las AgNPs, igual al que se usa con la SAM, que atrapa NPs para poderlos comparar.

Se observa que las AgNPs adheridas físicamente al electrodo ofrecen un pico a 0,214 V con una altura de 7,52 nA. Ver *gráfica 5*.



Gráfica 5. Voltagrama disolución AgNPs  $10^{-5}$  M . Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial 0 V y Potencial final 0,65 V.

### 3.4. ELECTRODO MODIFICADO CON UNA SAM.

Se colocan 10 ml de Etanol en un vaso de precipitados de 10 ml. Se borbotea la disolución con  $N_2$  durante un tiempo (unos 2 minutos). A continuación se añaden 5  $\mu$ l de 1,6 hexaditiol (HDT) y se coloca el borboteo fuera de la disolución pero dentro del vaso, creando una cámara de nitrógeno. Para evitar fugas, se coloca un film por encima tapando el vaso. Es importante que no haya  $O_2$  para que no se oxide. El electrodo de Oro se sumerge en la disolución del HDT durante 2 horas. El HDT es irritante y desprende un olor intenso y desagradable, hay que seguir un protocolo de uso. Toda la preparación de la SAM hay que realizarla en Campana extractora. Una vez esté unido el tiol al oro, ya no se oxida tanto. La SAM se lava con etanol y posteriormente con agua. Pasadas las 2 horas se hace un voltagrama cíclico con la SAM con la disolución de ferricianuro potásico 2 mM en  $KNO_3$  0,1 M para ver si está bien hecha, obteniéndose un voltagrama cíclico sin picos. La comprobación se detalla en el *anexo 7.1*.

Ahora se pretende comparar que sucede cuando en la celda electrolítica se tiene al electrodo modificado con SAM y las siguientes disoluciones en la cubeta. La fuerza iónica fue la misma en todos los casos,  $KNO_3$  0,1 M:

- a) Sólo AgNPs  $10^{-5}$ M.
- b) Sólo disolución de  $AgNO_3$   $10^{-5}$ M.
- c) Se tienen AgNPs  $10^{-5}$ M y  $AgNO_3$   $10^{-5}$ M en la misma disolución.

Estos tres casos serán estudiados mediante Voltametría de Pulso Diferencial, como se hizo en los ajustes de potencial, de velocidad y en las rectas de calibrado con las disoluciones patrón de  $AgNO_3$  y de AgNPs.

#### a) Electrodo Au-SAM y disolución de AgNPs.

En primer lugar se realiza el estudio cuando sólo se dispone de nanopartículas de plata. En un primer experimento se preparó una disolución de AgNPs  $10^{-6}$  M (ver *anexo 2, disolución 4*). Una vez preparada la disolución se vierte en un vaso de precipitados. El electrodo de Au-SAM se coloca en un pie metálico bien sujeto con su superficie sumergida en la disolución. Esta reacción se lleva a cabo con agitación durante 15 minutos.

A continuación se prepara la celda electrolítica. Se vierte en ella una disolución de blanco formada por 1 ml de  $KNO_3$  1M y 9 ml de agua MilliQ. Se colocan el ER junto con el Electrodo de Au-SAM y el borboteo de  $N_2$  introducido en la disolución. Antes de realizar la medida se fijan los parámetros amperométricos: potencial de barrido 0 V, velocidad de barrido 20 mV/s y sin tiempo de deposición.

Tras la medida no se observa ningún pico.

Visto el resultado obtenido hay dos opciones: aumentar el tiempo de reacción o bien aumentar la concentración de AgNPs. Se decide aumentar la concentración de nanopartículas. Se prepara una disolución de AgNPs de  $10^{-5}$  M. Se pone la reacción Electrodo Au-SAM con la disolución de AgNPs durante 15 minutos. Pasado ese tiempo el electrodo se lava con agua

milliQ y etanol. se realiza el voltagrama diferencial. Los resultados obtenidos se muestran en la *tabla 3*. Se obtienen dos picos.

| Experimento 1 | Pot pico (V) | ip (nA) | Q (nC) |
|---------------|--------------|---------|--------|
| 1er pico      | 0,177        | 197,0   | 2,16   |
| 2ºpico        | 0,198        | 142     | 1,71   |

*Tabla 3. Resultado obtenido para disolución AgNPs  $10^{-5}$  M en la reacción de 15 minutos, velocidad 20 mV/s, Potencial inicial de 0 V y Potencial final de 0,65 V. Tiempo de deposición de 0 segundos.*

Para la misma concentración comparando con el electrodo de Au sin modificar, se observa que con SAM ha aumentado la altura, mejora la sensibilidad.

Los voltagramas resultantes se muestran en el *anexo 7.3. en la gráfica 9*.

Las señales obtenidas son muy grandes por lo que se prueba ahora manteniendo la concentración de AgNPs  $10^{-5}$  M y reduciendo el tiempo de reacción a 10 minutos.

En el *anexo 7.3. tabla 4* se compara la fijación de AgNPs  $10^{-5}$  M al electrodo de oro frente a la fijación de AgNPs  $10^{-5}$  M con una SAM.

El mismo proceso se repite dos veces más, reacción con la misma concentración de nanopartículas durante 10 minutos y posterior medida. Los resultados se muestran en la *tabla 4*.

|                | Pot pico (V) | ip (nA) | Q (nC) |
|----------------|--------------|---------|--------|
| Experimento 2  | 0,19         | 0,91    | 0,0159 |
| Experimento 3. | 0,248        | 6,77    | 0,087  |

*Tabla 4. Resultado obtenido para los experimentos 2 y 3 disolución AgNPs  $10^{-5}$  M en la reacción de 10 minutos, velocidad 20 mV/s, Potencial inicial de 0 V y Potencial final de 0,65 V. Tiempo de deposición de 0 segundos.*

Se prueba a hacer una reacción del electrodo de Au-SAM con AgNPs de  $10^{-5}$  M durante 5 minutos y posterior voltametría de pulso diferencial. Para el voltagrama tras la reacción de 5 minutos se obtuvo un potencial de pico de 0,181 V, una intensidad de 29,7 nA y una carga de 0,581 nC. Como parámetros instrumentales una velocidad 20 mV/s, potencial inicial de 0 V y potencial final de 0,65 V.

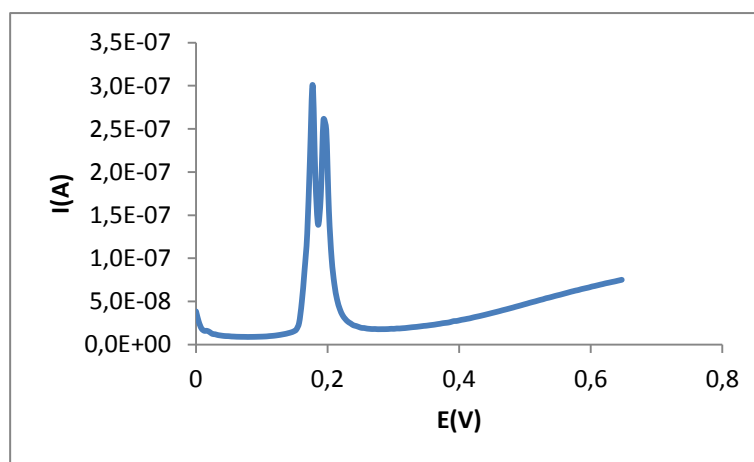
*b) Electrodo Au-SAM y disolución de  $\text{AgNO}_3$ .*

En este segundo experimento se preparó una disolución de  $\text{AgNO}_3$   $10^{-5}$  M en un matraz de 10 ml. Preparación *disolución 6 del anexo 2*. Una vez preparada la disolución se vierte en un vaso de precipitados pequeño. El sistema formado por el electrodo de Au-SAM se coloca en el pie metálico bien sujeto y con su superficie sumergida en la disolución igual que cuando el estudio de NPs. Se lleva a cabo la reacción con agitación durante 10 minutos.

Acabada la reacción se prepara la celda electrolítica. Se vierte la disolución de blanco formada por 1 ml de  $\text{KNO}_3$  1M y 9 ml de agua MilliQ. Se colocan el ER junto con el Electrodo de Au-SAM y el borboteo de  $\text{N}_2$  introducido en la disolución. Antes de realizar la medida se fijan los parámetros amperométricos: potencial de barrido 0 V, velocidad de barrido 20 mV/s y sin tiempo de deposición.

No se deberían obtener picos, pero tras la medida aparece un pico grande. Los iones de plata (I) se han fijado a la SAM igual que las AgNPs, se han reducido a  $\text{Ag}^0$ , cuando se conectan los electrodos a 0 voltios para comenzar el barrido de potenciales. Se obtiene un potencial de pico de 0,190 V, intensidad 23,3 nA y carga 0,398 nC. La velocidad 20 mV/s, potencial inicial de 0 V y potencial final de 0,65 V. Tiempo de deposición de 0 segundos.

Esa plata reducida es la que luego se observa en el pico de oxidación, ver *gráfica 6*. Por muchos voltagramas que se realicen consecutivos no se consigue eliminar. Se reduce la intensidad de pico, pero no se elimina ya que la plata que está en la disolución se volvería a reducir cada vez.



*Gráfica 6. Voltagrama con disolución de  $\text{AgNO}_3$   $10^{-5}$  M.  
Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial 0 V y Potencial final 0,65 V.*

El electrodo Au-SAM se sumerge en  $\text{HNO}_3$  durante 10 minutos para que desaparezca toda la plata de la superficie de la SAM.

Una vez transcurridos esos 10 minutos sumergido el electrodo Au-SAM en ácido nítrico, se realiza una segunda reacción de la disolución de  $\text{AgNO}_3$   $10^{-5}$  M durante 10 minutos, exactamente igual que la primera.

Nuevamente se obtiene un pico muy grande, con una corriente de pico muy elevada. Esto es debido al llamado “Efecto memoria”, los iones de  $\text{Ag}^+$  adheridos en la primera reacción no han podido ser eliminados completamente. Ver *anexo 6.2*.

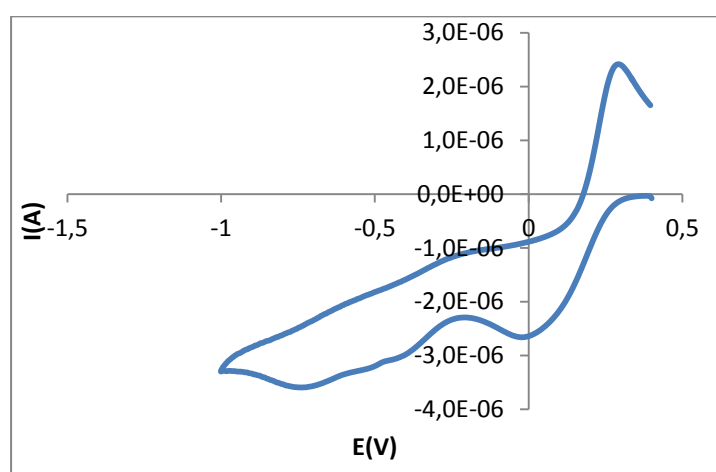
Hay que conseguir limpiar el SAM por completo para seguir realizando el estudio de interés. Por tanto se vuelve a sumergir el electrodo Au-SAM en  $\text{HNO}_3$  durante otros 10 minutos. A continuación se opta por realizar una serie de voltagramas en una disolución de  $\text{HNO}_3$  en el interior de la celda electrolítica. Se aplica un potencial de oxidación de 0,3 V junto con un tiempo de deposición de 10 segundos, un siguiente voltagrama con 20 segundos y un último con 60 segundos.

Ahora se ha conseguido menguar el crecimiento de los picos pero no se consigue que desaparezca toda la plata adherida a la SAM. Como última opción se sumerge el electrodo Au-SAM en 50 ml de  $\text{HNO}_3$  1:10 durante dos días.

Pasados los dos días lo primero es realizar comprobar el estado de la SAM y en caso de estar dañado, se destruiría y se realizaría la preparación de una SAM nueva. Para comprobar el estado de la monocapa autoensamblada se realiza una vez más un voltagrama cíclico con una disolución de ferricianuro de potasio 2 mM, parámetros instrumentales en el *anexo 4.3*.

Primero se realiza una voltametría de pulso diferencial con las mismas condiciones que en estudios anteriores (Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial 0 V y Potencial final 0,6 V) de un blanco de 1 ml de  $\text{KNO}_3$  y 9 ml de agua MilliQ. No aparece ningún pico de plata en el voltagrama, está limpio. Ver *anexo 6.3*.

Ahora se comprueba el estado de la SAM. Se realiza la voltametría cíclica de la disolución de ferricianuro 2 mM. En la *gráfica 7*, se observan los dos picos de ferricianuro indicando que se ha estropeado la SAM.



Gráfica 7: Voltagrama cíclico de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  2 mM con la SAM. Velocidad 10 mV/s, Potencial inicial 0,4 V, Potencial del primer vértice 0,4 V y potencial del segundo vértice -1V

Por tanto hay que destruir completamente la monocapa con la que se ha trabajado hasta ahora y crear una nueva. Para destruirla hay que preparar una disolución piraña y sumergir el electrodo de Au-SAM durante unos 3 minutos en dicha disolución. La preparación de la disolución piraña se detalla en el *anexo 2, disolución 8*. Tras los 3 minutos que debe estar el electrodo sumergido en la disolución piraña, se debe pulir correctamente, como al principio con los pulidores de diamante y soncarlo. A continuación se deposita otra SAM por el procedimiento descrito en el comienzo del apartado 3.4.

La SAM 2 está bien hecha, el voltagrama sale plano, sin picos. Bloquea al ferricianuro. La comprobación se detalla en el *anexo 7.2. gráfica 7*.

A continuación con la SAM 2 primero se realiza una voltametría de pulso diferencial de un blanco (1ml KNO<sub>3</sub> 1M + 9ml agua MilliQ) con Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial 0 V y Potencial final 0,65 V. Tras comprobar que está limpio se procede a una reacción de 10 minutos con AgNPs de concentración 10<sup>-5</sup> M como en el estudio con la SAM 1 y se comparan los potenciales de pico y las alturas y áreas obtenidas con las dos SAM.

En la *tabla 5* se puede ver que los potenciales, las alturas y áreas obtenidas para la disolución de AgNPs 10<sup>-5</sup> M con la primera SAM y con la segunda SAM.

|       | Pot pico(V) | ip (nA) | Q (nC) |
|-------|-------------|---------|--------|
| SAM 1 | 0,19        | 0,91    | 0,0159 |
| SAM 2 | 0,248       | 6,77    | 0,087  |

*Tabla 5. Potencial de pico, intensidad y carga de AgNPs 10<sup>-5</sup> M para la primera SAM y para la segunda SAM. Reacción de 10 minutos, velocidad 20 mV/s, potencial inicial 0 V y potencial final 0,65 V.*

Tras esto, se deja el electrodo Au-SAM en HNO<sub>3</sub> 1:10 una hora, para dejarlo sin nanopartículas de plata y se procederá al último estudio.

*c) Electrodo Au-SAM junto con disolución de AgNO<sub>3</sub> y AgNPs.*

En el último estudio realizado se prepara una disolución que contenga AgNPs 10<sup>-5</sup> M y AgNO<sub>3</sub> 10<sup>-5</sup> M y se quiere observar que interacción se produce con el electrodo Au-SAM.

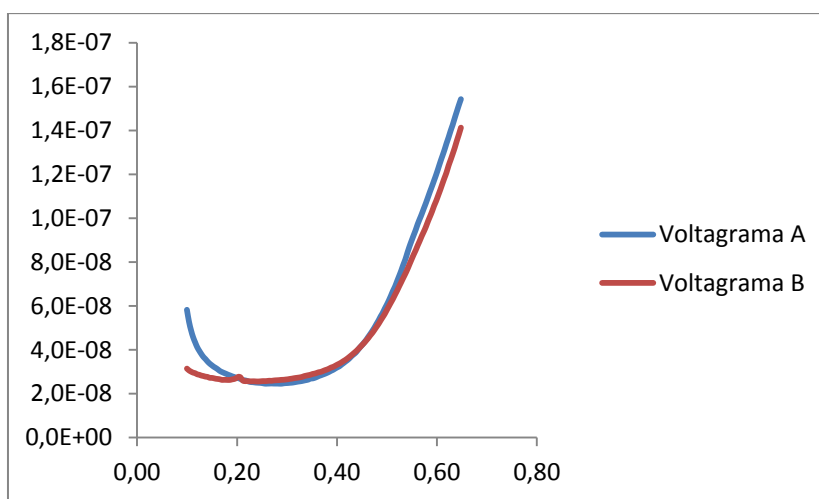
Como siempre, primero se prepara un blanco (1ml KNO<sub>3</sub> 1M + 9ml agua MilliQ) se monta la celda electrolítica, se colocan los electrodos y el borboteo de nitrógeno. Antes de realizar la voltametría de pulso diferencial, se comprueba que las condiciones son de nuevo las óptimas (Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial 0 V y Potencial final 0,65 V) y se retira el borboteo de N<sub>2</sub> formando una cámara de gas sobre la disolución. Se realiza la medida y se quita de la celda el electrodo Au-SAM.



La disolución preparada de AgNPs y  $\text{AgNO}_3$  se vierte en un vaso de precipitados y se sumerge el electrodo Au-SAM sujeto con un pie metálico, de forma que la reacción se lleve a cabo durante 10 minutos con agitación.

Finalizada la reacción, el electrodo Au-SAM se coloca en la celda electrolítica en la cual se tenía el blanco, y sin modificar ningún parámetro se realiza el voltagrama de pulso diferencial. Ver *gráfica 5*.

En la *gráfica 5*, en el *voltagrama A* se observa que para las mismas condiciones, cuando la misma disolución contiene a la vez tanto nanopartículas de plata como disolución de  $\text{Ag}^+$  no se observan picos, no se oxida nada.



*Gráfica 5. Voltagrama A realizado para AgNPs y  $\text{AgNO}_3$ . Velocidad 20 mV/s, Potencial Inicial 0,1 V, Potencial final 0,65 V.*

*Voltagrama B realizado para AgNPs y  $\text{AgNO}_3$ . Velocidad 20mV/s, Potencial Inicial 0,1 V, Potencial final 0,65 V, Potencial de deposición 0,1 V y Tiempo de deposición 10 segundos.*

Ahora si sobre esta disolución se aplica un potencial de reducción (0,1 V) (de forma que se puede reducir  $\text{Ag}^+$ ) durante 10 segundos sin agitar, entonces se observa un pico. El pico es de  $\text{Ag}^+$  que se ha fijado a la SAM y que se ha reducido al aplicar 0,1 V, no es de nanopartículas. *Voltagrama B* de la *gráfica 5*. El potencial de pico resultante fue de 0,203 V, intensidad 1,49 nA y 0,0143 nC de carga. El voltagrama realizado para AgNPs y  $\text{AgNO}_3$  con una velocidad 20 mV/s, potencial inicial 0,1 V, potencial final 0,65 V, potencial de deposición 0,1 V y tiempo de deposición 10 segundos.

Tras limpiar el electrodo por inmersión en  $\text{HNO}_3$  1:10 durante 10 minutos y obtener un blanco adecuado se repite la experiencia observándose el mismo comportamiento y obteniendo los mismos resultados. En la *tabla 6* se muestran los resultados cuando sólo se tiene  $\text{AgNO}_3$   $10^{-5}$  M y cuando se aplica el potencial de deposición 0,1 V y tiempo de deposición de 10 segundos cuando se tiene en la celda la disolución de AgNPs  $10^{-5}$  M y  $\text{AgNO}_3$   $10^{-5}$  M.

|                           | Pot pico (V) | $i_p$ (nA) | Q (nC) |
|---------------------------|--------------|------------|--------|
| AgNO <sub>3</sub>         | 0,192        | 30,8       | 0,468  |
| AgNPs y AgNO <sub>3</sub> | 0,203        | 1,49       | 0,0143 |

*Tabla 6. Comparativa cuando sólo se tiene disolución AgNO<sub>3</sub> 10<sup>-5</sup> M en la celda sin deposición y cuando se tiene AgNPs 10<sup>-5</sup> M y AgNO<sub>3</sub> 10<sup>-5</sup> M en la misma celda con deposición.*

Finalizados los estudios se lava con etanol la SAM 2 y se realiza otro voltagrama cíclico de comprobación que se muestra en el *anexo 7.2. gráfica 8*.

*Duración del electrodo modificado con SAM:*

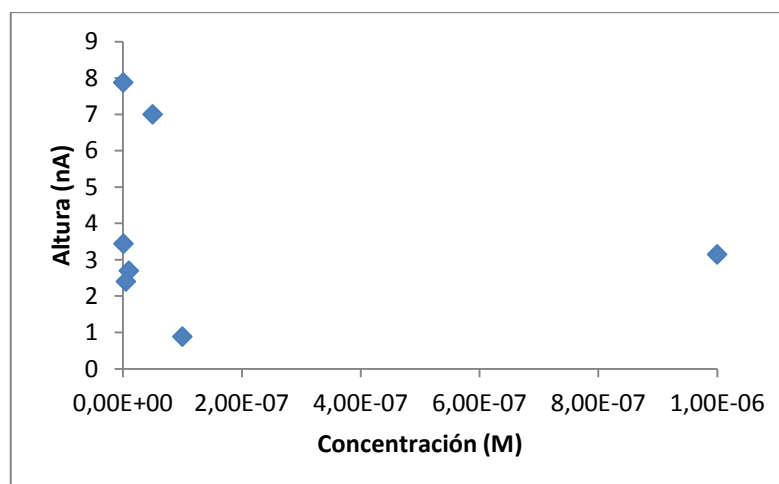
Los rendimientos de la SAM 1 y de la SAM 2 utilizadas se muestran en la *tabla 7*:

|                   | SAM 1 | SAM 2 |
|-------------------|-------|-------|
| Nº de Voltagramas | 40    | 21    |
| Horas de trabajo  | 12    | 20    |
| Días de vida      | 18    | 13    |

*Tabla 7. Rendimiento de la SAM 1 y de la SAM 2 tras las diferentes experiencias realizadas.*

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

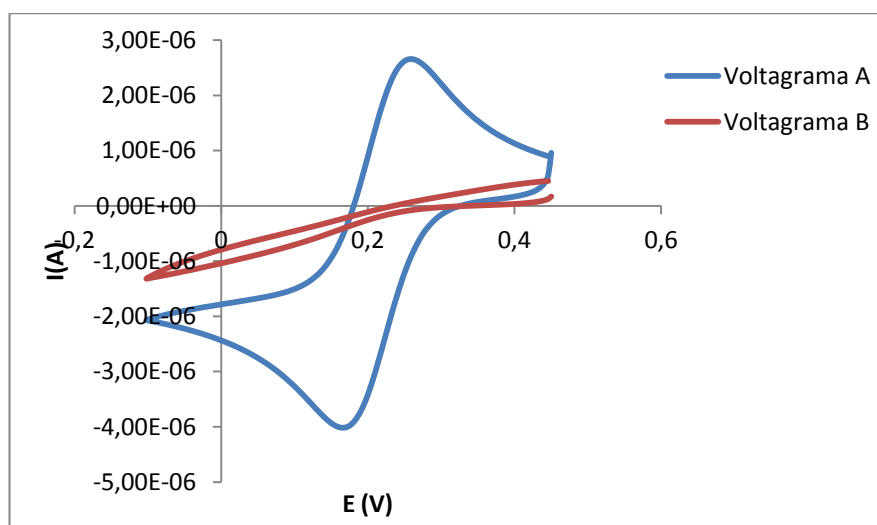
La calibración con las disoluciones de  $\text{AgNO}_3$  de distintas concentraciones para observar si existe alguna relación lineal con distintas concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  no se observa ninguna relación ni para alturas ni para áreas. Los resultados se muestran en la *gráfica 1*. Por tanto todas las concentraciones que se prueban de  $\text{AgNO}_3$  están por debajo del límite de detección.



Gráfica 1. Alturas en función de la concentración de  $\text{AgNO}_3$ .

Después se realiza un calibrado con AgNPs de 40 nm en un rango de concentraciones similares al que se había usado en las disoluciones de  $\text{AgNO}_3$ . No se obtiene señal para ninguna concentración de AgNPs. Esto quiere decir que las concentraciones de  $\text{Ag}^+$  que puede haber en las nanopartículas son menores que las concentraciones con las que se había realizado el calibrado de  $\text{AgNO}_3$  o que en las nanopartículas no hay iones  $\text{Ag}^+$ .

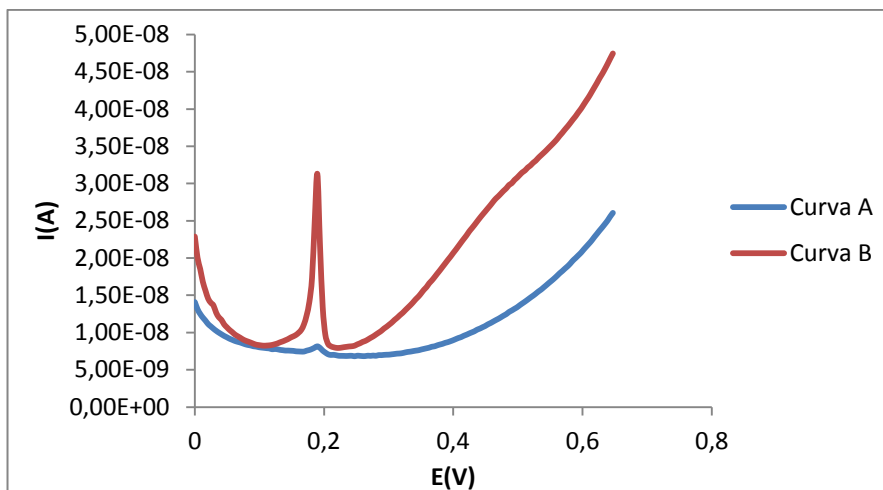
El SAM preparado es eficaz, ya que bloquea el paso del ferrocianuro a la superficie del electrodo. La comparación entre el electrodo de Au y el Au-SAM se puede ver en la *gráfica 2*.



Gráfica 2. Voltograma A cíclico de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  2 mM sin la SAM.  
Voltograma B cíclico de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  2 mM con la SAM.

En el estudio realizado para observar el comportamiento electroquímico entre las partículas de plata(I) y la SAM y entre las AgNPs y la SAM se obtuvieron los voltagramas de la *gráfica 3*.

En todos los casos el Electrodo de oro modificado con la monocapa autoensamblada ha estado en contacto con las disoluciones durante 10 minutos de reacción con agitación.

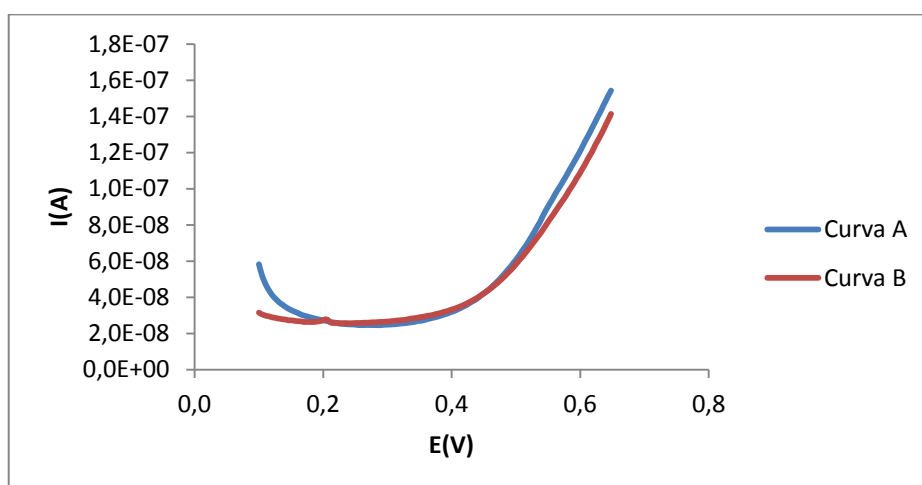


*Gráfica 3: Curva A: Voltagrama de AgNPs  $10^{-5}$  M con la SAM.*

*Curva B: Voltagrama de  $\text{AgNO}_3$   $10^{-5}$  M con la SAM.*

Tal y como se aprecia en la *gráfica 3*, la presencia del pico a 0,219 V indica que la SAM es capaz de capturar AgNPs del medio y en el barrido subsecuente se produce la oxidación de la nanopartícula a  $\text{Ag}^+$ . Pero, también es capaz de capturar iones plata del medio tal y como se puede comprobar por el pico a 0,192 V, ver *gráfica 3*, curva B.

Si se repite la experiencia con  $\text{Ag}^+$  y AgNP en la misma disolución manteniendo constantes las condiciones, se obtiene el *voltagrama A* que se puede ver en la *gráfica 4*.



*Gráfica 4. Curva A: Voltagrama de AgNPs  $10^{-5}$  M y  $\text{AgNO}_3$   $10^{-5}$  M con la SAM.*

*Curva B: Voltagrama de AgNPs  $10^{-5}$  M y  $\text{AgNO}_3$   $10^{-5}$  M con la SAM aplicando un potencial de 0,1 V y con un tiempo de deposición de 10*

En las mismas condiciones, cuando la misma disolución contiene a la vez tanto nanopartículas de plata como disolución de  $\text{Ag}^+$  no se observan picos, lo que indica que no hay nada susceptible de ser oxidado inmovilizado en la superficie de la SAM y que cuando están en la misma disolución las dos especies de plata, la cantidad de nanopartículas de plata que se fijan está por debajo del límite de detección, indicando una mayor preferencia de la SAM por los iones  $\text{Ag}^+$ .

En la *tabla 1* se ofrece un resumen de los resultados obtenidos.

| Disolución  | Potencial pico (V) | Corriente de pico (nA) | Q (nC) |
|---|--------------------|------------------------|--------|
| AgNPs $10^{-5}$ M                                 | 0,219              | 3,84                   | 0,0514 |
| AgNO <sub>3</sub> $10^{-5}$ M                     | 0,192              | 30,8                   | 0,468  |
| AgNPs $10^{-5}$ M y AgNO <sub>3</sub> $10^{-5}$ M | -                  | -                      | -      |

*Tabla 1. Resumen de los resultados obtenidos para la redisolución de Ag en forma de AgNP o de  $\text{Ag}^+$ . Potencial inicio 0 V, Potencial final 0,65 V, velocidad 20 mV/s.*

Ahora bien si tras la exposición de la SAM al ión plata, se aplica un potencial adecuado para la reducción de el ión  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$  (0,1 V) que se haya podido fijar a la SAM durante 10 segundos, entonces se observa un pico en el voltograma de redisolución anódica. Se repite la experiencia en un segundo ensayo, aplicando de nuevo un potencial para reducir  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ . Los resultados se muestran en la *tabla 2*.

| Experiencia | Pot. pico (V) | $i_p$ (nA) | Q (nC) |
|-------------|---------------|------------|--------|
| 1           | 0,203         | 1,49       | 0,0143 |
| 2           | 0,195         | 4,61       | 0,0734 |

*Tabla 2. Potenciales, intensidad de pico y carga asociada para una disolución de AgNPs  $10^{-5}$  M y  $\text{Ag}^+$   $10^{-5}$  M.*

Los potenciales de pico cuando sólo se tiene AgNPs y AgNO<sub>3</sub> por separado, como se ve en la *tabla 1*, son muy próximos. Se decide realizar un test t de las medias de potencial de pico para conocer si son significativamente diferentes.

|                                     | Variable 1  | Variable 2 |
|-------------------------------------|-------------|------------|
| Media                               | 0,219       | 0,192      |
| Varianza                            | 0,001682    | 8E-06      |
| Observaciones                       | 2           | 2          |
| Diferencia hipotética de las medias | 0           |            |
| Grados de libertad                  | 1           |            |
| Estadístico t                       | 0,928828237 |            |
| P(T<=t) una cola                    | 0,261739979 |            |
| Valor crítico de t (una cola)       | 6,313751514 |            |
| P(T<=t) dos colas                   | 0,523479958 |            |
| Valor crítico de t (dos colas)      | 12,70620473 |            |

*Tabla 3. Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales.*

El  $t_{\text{calculado}}$  0,928 es menor que el  $t_{\text{crítico}}$  6,31 y por tanto no se rechaza la hipótesis nula, es decir no son significativamente diferentes los potenciales de pico obtenidos en el estudio de adhesión de AgNPs a la SAM y en el estudio de adhesión de iones de  $\text{Ag}^+$  por separado.

Esto indica que la plata (I) que se une a la SAM, al aplicar el potencial de reducción se reduce a  $\text{Ag}^0$  y esa plata no estará en forma de película uniforme sino en forma de pequeños depósitos, que por la cercanía de potenciales entre el de las AgNPs y el de los voltogramas de  $\text{Ag}^0$  se puede pensar que tienen un tamaño del mismo orden, o sea de nanómetros.

## 5. CONCLUSIONES.

- 1- Las concentraciones de plata probadas en este trabajo por voltametría de pulso diferencial indican que el procedimiento utilizado no es capaz de distinguir concentraciones de  $\text{Ag}^+$  por debajo de  $10^{-5}$  M.
- 2- No se detecta  $\text{Ag}^+$  por voltametría de pulso diferencial en las disoluciones que contienen AgNPs, por lo que su concentración en este ión está por debajo de  $10^{-5}$  M.
- 3- El potencial de pico de las nanopartículas fijadas por procedimientos físicos al electrodo es 0,214 V y el potencial correspondiente a las AgNPs fijadas por procedimientos químicos (Au-SAM) es 0,219 V. En cambio la corriente de pico para la fijación física es 7,52 nA, mayor que para las AgNPs fijadas químicamente, que es 3,84 nA. Esto es debido a que las AgNPs por métodos físicos se adhieren a la superficie del electrodo en mayor cantidad que cuando la adhesión es por un procedimiento químico o bien se oxidan casi por completo al unirse a la SAM.
- 4- Por procedimientos químicos el potencial de pico cuando sólo se tiene AgNPs es 0,219 V y el potencial de pico cuando sólo se tiene  $\text{AgNO}_3$  es 0,192 V. Los resultados comparados utilizando una prueba de dos colas indican que no son significativamente diferentes. Por lo tanto  $\text{Ag}^+$  se une al SAM pero tras aplicar un potencial de reducción se reduce a  $\text{Ag}^0$  en forma de depósitos nanométricos.
- 5- Tanto AgNPs como  $\text{Ag}^+$  se fijan a la SAM pero sólo AgNP produce picos de redisolución al efectuar un barrido anódico de potenciales sin necesidad de etapas previas de reducción electroquímica. Si sobre el electrodo modificado con la SAM se ha fijado  $\text{Ag}^+$  sólo se observará pico en el barrido anódico de potenciales cuando se haya ejecutado previamente una etapa de reducción electroquímica a un potencial de 0,1 V. Esto permitiría distinguir si en una disolución hay AgNPs o  $\text{Ag}^+$ .
- 6- Cuando en la misma disolución hay AgNPs y  $\text{Ag}^+$ , se observa la desaparición del pico debido a la oxidación de las AgNPs. Se considera que esto es así debido a la competencia de las dos especies por el punto activo (grupo -SH). Cuando ambas especies están en la misma concentración todos los sitios activos parecen bloqueados por el  $\text{Ag}^+$  por lo que no se observa señal para AgNPs. Por tanto, en una mezcla de las dos especies se ve comprometida la capacidad de detección de la nanopartícula.

## 6. BIBLIOGRAFÍA.

1. J. Pérez-Arantegui, A. Larrea. *Trends in Analytical Chemistry*, **2003**, 22, 5.
2. H. Chen, J. N. Seibar, M. Hotze, *J. Agric. Food Chem*, **2014**, 62, 1209–1212.
3. R. Dastjerdi, M. Montazer, *Elsevier*, **2010**, 79, 5-18.
4. M. Hassellöv, J. W. Readman, J. F. Ranville, K. Tiede, *Ecotoxicology*, **2008**, 17, 344-361.
5. H.S. Toh, C. Batchelor-McAuley, K. Tchulik, R.G. Compton, *Sci. China Chem.* **2014**, 57, 1199-1210.
6. K. Tschulik, R. G. Palgrave, C. Batchelor-McAuley, R. G. Compton, *IOPscience*, **2013**, 24, 1-7.
7. J.M. Pingarrón. *Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones*, Síntesis, **1999**, pp 258-296.
8. A.W. Bott, *Current Separations*, **1997**, 16:3, sin paginación
9. A.W. Bott, *Current Separations*, **1995**, 14:2, 64-68.
10. D. A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, (S. Cervantes), CENGAGE Learning, 6ª Edición, **2008**, pp 742-744.
11. D. A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, (S. Cervantes), CENGAGE Learning, 6ª Edición, **2008**, pp 737-752.



