



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Anexos

Evaluación de los estados de oxidación de Ag y Ce en materiales nanoestructurados y muestras que hayan sido expuestas a los mismos. ¿Toxicidad o inocuidad?

Autor/es

Alejandro López Andrés

Director/es

Gemma Cepriá Pamplona

Facultad de Ciencias / Departamento de Química Analítica
Laboratorios del Grupo de Espectroscopía Analítica y Sensores

2015

Anexo 1: Elección del electrodo --> Prueba hexacianoferrato.

Los parámetros introducidos para el método del hexacianoferrato se muestran en la tabla 12.

Tipo	Voltimetría cíclica
Nombre	Alex chequeo CV
Set potential (V)	1
Set cell	On
Wait time (s)	0
Optimize current range	5
LSV staircase	[1.00, 1.00, -1.00,1.00,2,0.100]
Start potential (V)	1
Upper vertex potential (V)	1
Lower vertex potential (V)	-1
Stop potential (V)	1
Step potential (V)	-0,0044
Scan rate (V/S)	0,1
Number of stop crossings	2

Tabla 12: Programa Alex chequeo CV. Diversos parámetros introducidos en el NOVA para su correcto desempeño.

El papel de la velocidad de barrido (scan rate) es clave y tiene una gran influencia. No conviene velocidades muy elevadas ya que saldrán picos muy anchos, ni muy bajas porque aunque serían más estrechos, acercándose el proceso de transferencia de carga a una situación ideal, el tiempo necesario para la realización del voltograma sería muy largo. Para este método se ha escogido una situación de compromiso entre ambos factores correspondiente a una velocidad de 100 Mv/S.

Antes de empezar se realizarán los correspondientes blancos, para asegurar que los electrodos están limpios y que los reactivos no contienen ninguna especie electroactiva en la ventana de potencial seleccionado. Para ello, en la celda electroquímica se coloca una disolución tampón de fosfatos a pH 7,4 y se introducen los tres electrodos mencionados anteriormente junto con un tubo de plástico por donde circula nitrógeno. La función de éste último es la de eliminar el oxígeno y de esta forma evitar la posible aparición de su señal de reducción en el voltograma. Tras la realización de los blancos se pasa a la disolución de hexacianoferrato. Los resultados obtenidos empleando los electrodos A y B se muestran en la figura 11.

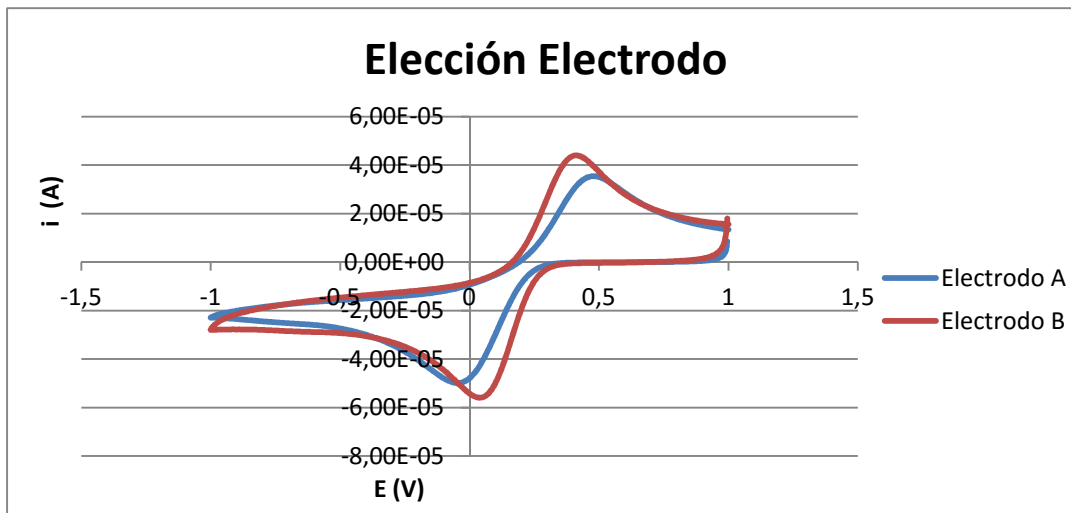


Figura 11: Voltagramas correspondientes al hexacianoferrato (III) con el programa Alex chequeo CV empleando los electrodos A y B.

El potencial estándar de reducción del hexacianoferrato (III) es de 0,436 V. Para esclarecer cual de los electrodos aporta un mejor resultado debemos mirar sus potenciales correspondientes (media del anódico y del catódico). El más cercano al teórico será el elegido. Para el caso del A tenemos un potencial de 0,29 voltios mientras que para el B uno de 0,38 voltios.

Otra manera es ver cuál de los dos electrodos da lugar a la menor diferencia de potencial entre el pico anódico y catódico. El que dé la menor, es el mejor. Esto querrá decir que la transferencia de carga es más rápida en ese electrodo y que el proceso es más reversible. Observando la Figura 11 se deduce una menor diferencia para el electrodo B.

Por estos dos motivos se descarta el A en favor del B. Éste será el electrodo que se va a emplear durante todo el trabajo fin de grado de tal forma que al finalizar las sesiones deberá ser almacenado de forma correcta en un tubo de plástico cubierto con parafilm para que su superficie no se dañe.

Anexo 2: Polimerización L-Cisteína.

Lo primero que se va a preparar es una disolución 5 milimolar de L-cisteína en 25 ml de tampon. Cuando esté lista, se verterá en la celda electroquímica y se realizarán 20 voltagramas seguidos empleando el programa reflejado en la Tabla 13:

Tipo	Voltametría cíclica
Nombre	Polimerización Lcys
Set potential (V)	-0,6
Set cell	On
Wait time (s)	0
Optimize current range	5
LSV staircase	[-0.600, -0.600, 2.00,-0.60,2,0.100]
Start potential (V)	-0,6
Upper vertex potential (V)	-0,6
Lower vertex potential (V)	2
Stop potential (V)	-0,6
Step potential (V)	0,00244
Scan rate (V/S)	0,1
Number of strop crossings	2

Tabla 13: Programa Polimerización Lcys. Diversos parámetros introducidos en el NOVA para su correcto desempeño.

Se ha preferido incluir dos ejemplos de los 20 voltagramas más concretamente los pertenecientes al primero y el último obtenidos. Ambos dos se exponen en la Figura 12.

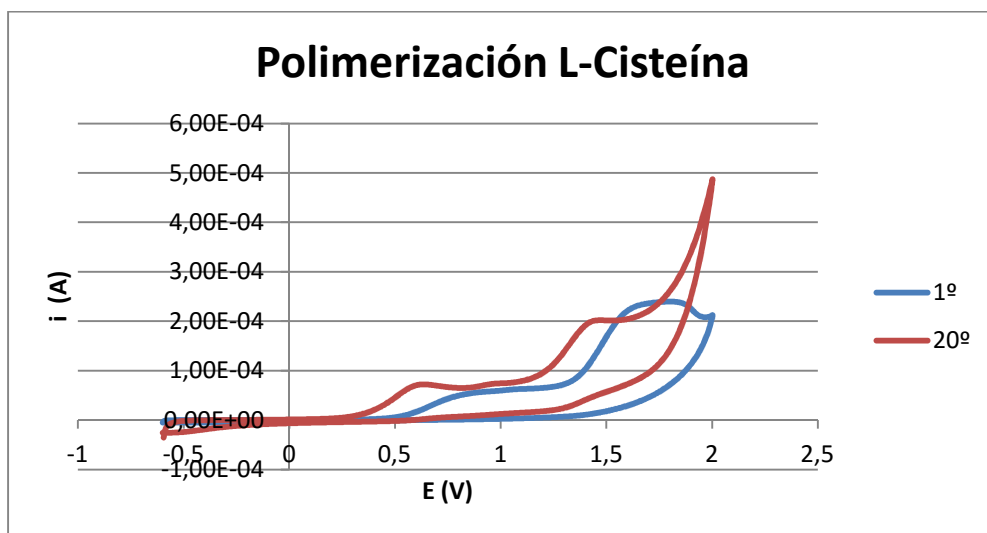


Figura 12: Voltagramas 1º y 20º correspondientes a la polimerización de la L-Cisteína con el programa Polimerización Lcys empleando el electrodo B.

Se observa que hay diferencias entre el primer y el último voltograma debido a la polimerización de la L Cisteína, de forma consistente con lo presentado en la bibliografía^[1]. En último lugar, tras un lavado exhaustivo del electrodo con agua MiliQ, se procederá a un

acondicionamiento del mismo con un programa determinado y la disolución tampon de $H_2PO_4^- / H_2PO_4^{2-}$ A pH 7 en la celda electroquímica. Véase tabla 14.

Tipo	Voltametría cíclica
Nombre	Acond tras polimerizar
Set potential (V)	-0,3
Set cell	On
Wait time (s)	0
Optimize current range	5
LSV staircase	[-0.300, -0.300, 0.800,-0.300,2,0.100]
Start potential (V)	-0,3
Upper vertex potential (V)	-0,3
Lower vertex potential (V)	0,8
Stop potential (V)	-0,3
Step potential (V)	0,00244
Scan rate (V/S)	0,1
Number of stop crossings	2

Tabla 14: Programa Acond tras polimerizar. Diversos parámetros introducidos en el NOVA para su correcto desempeño.

Es importante indicar que una vez polimerizado, habrá que realizar un chequeo con la disolución de hexacianoferrato cada vez que se vaya a emplear en sesiones posteriores permitiéndonos de esta forma, comprobar el buen o mal estado del polímero. Si un electrodo recién polimerizado aporta un voltagrama de ferrocianuro con los picos anódico y catódico es que no bloquea el paso de especies pequeñas y si da el mismo resultado con el paso del tiempo significa que funciona correctamente^[1]. En base a la experiencia obtenida y a la bibliografía consultada^[1] se podría afirmar que el tiempo de vida útil promedio de este tipo de polímero es aproximadamente de una semana. En la figura 13 se presentan algunos ejemplos de estos chequeos realizados a lo largo de los meses.

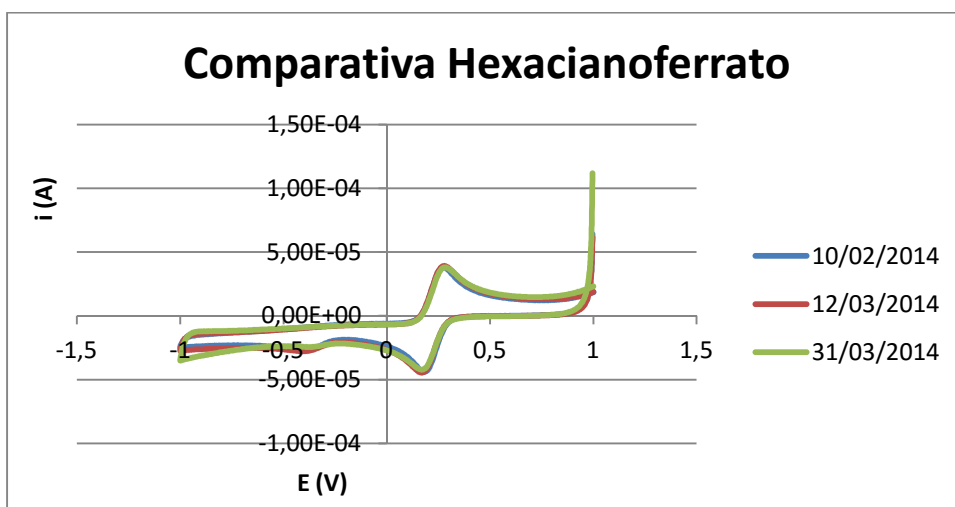


Figura 13: Voltagramas correspondientes a los chequeos realizados al principio de 3 sesiones en fechas diferentes con el programa Alex chequeo CV empleando el electrodo B.

Anexo 3: Polimerización y prueba de eficacia Poly (8-Mercaptoquinolina).

Inicialmente se prepara una disolución de 5 mM de 8- mercaptoquinolina (MQ) en 0,10 M de HCl, la cual se agita y se desoxigena durante 15 minutos con nitrógeno. Es importante recordar que esta disolución debe permanecer en atmósfera de nitrógeno y en la oscuridad para evitar su oxidación a diquinolil-8,8'-disulfuro. Seguidamente se introduce el electrodo en la disolución de MQ y se lleva a cabo su electropolimerización mediante voltametría cíclica. Constará de 10 barridos empleando el programa mostrado en la tabla 15.

Tipo	Voltametría cíclica
Nombre	Polimerización MQ
Set potential (V)	1
Set cell	On
Wait time (s)	0
Optimize current range	5
LSV staircase	[0.00, 0.00, -1.100,0.00,2,0.050]
Start potential (V)	0
Upper vertex potential (V)	0
Lower vertex potential (V)	-1,1
Stop potential (V)	0
Step potential (V)	-0,00244
Scan rate (V/S)	0,05
Number of stroop crossings	2

Tabla 15: Programa Polimerización MQ. Diversos parámetros introducidos en el NOVA para su correcto desempeño.

Como en la polimerización de la L-cisteína, se ha preferido incluir dos ejemplos de los 10 voltagramas, más concretamente los pertenecientes al primero y el último obtenidos, los cuales quedan recogidos en la figura 14:

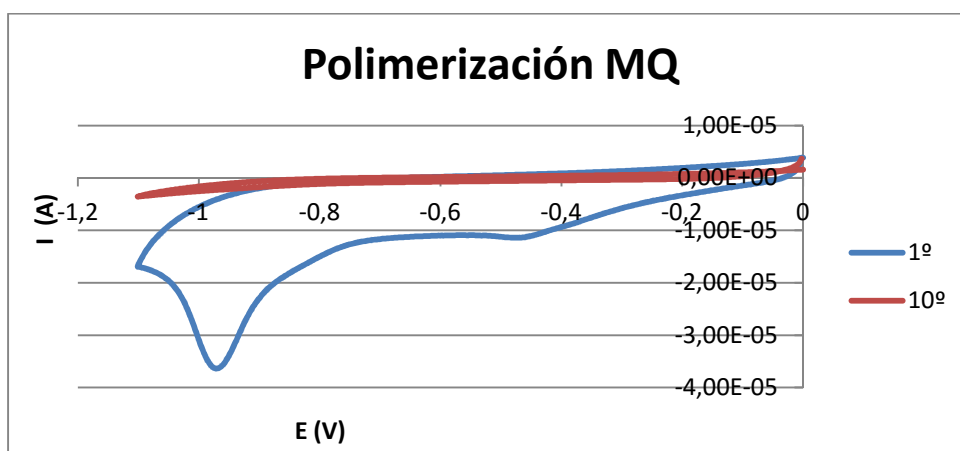


Figura 14: Voltagramas 1º y 10º correspondientes a la polimerización de la Poly (8- Mercaptoquinolina) con el programa Polimerización MQ empleando el electrodo B.

Las diferencias observadas entre el primero y el último son debidas a la polimerización de la MQ, consistentes con los datos de la bibliografía ^[19]. Al comenzar el trabajo diario será necesario acondicionar el electrodo sumergiéndolo en una disolución de perclorato 0,1 M durante 10 minutos. Según estudios anteriores ^[19], la capa de polímero es eficaz en un periodo de tiempo muy variable, desde una hora a mas de una semana dependiendo del medio utilizado. Para comprobar la eficacia de la polimerización y su estabilidad en el tiempo se realizará un estudio con una disolución 5mM de hexacianoferrato (III) en 1M KCl mediante voltametría cíclica. Si no se lleva a cabo el proceso redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ es debido a la existencia de una barrera en la superficie del electrodo, lo que significará que la 8-mercaptoquinolina ha polimerizado correctamente formando una película regular. En caso contrario aparecería el voltagrama típico mostrado en la figura 5. Durante una sesión se realizaron 35 voltagramas con el polímero activo demostrando un buen margen para la utilización del mismo en los días posteriores. Se presentan 5 voltagramas en la figura 15 para visualizar la evolución del polímero. A través de la experiencia adquirida se puede afirmar que el polímero permanecía activo aproximadamente unos cuatro días.

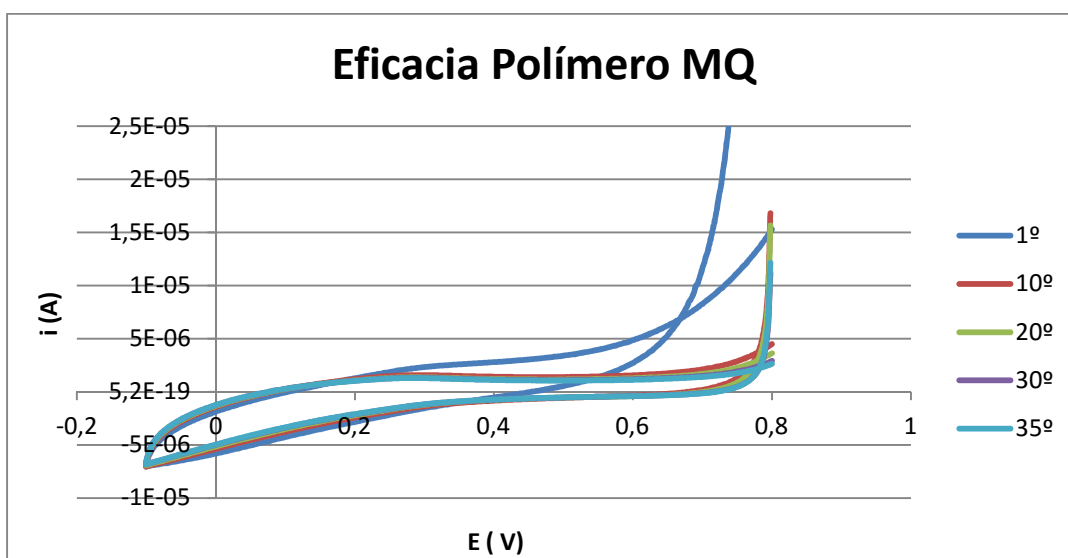


Figura 15: Voltagramas 1º, 10º, 20º, 30º y 35º correspondientes a la prueba de eficacia del polímero MQ con el programa Alex Chequeo CV empleando el electrodo B.

Anexo 4: Voltagramas nanopartículas 40 nm.

- a. Nanopartículas de 40 nm en una concentración de 0,5 mg/L en perclorato (Electrodo sin modificar). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 16.

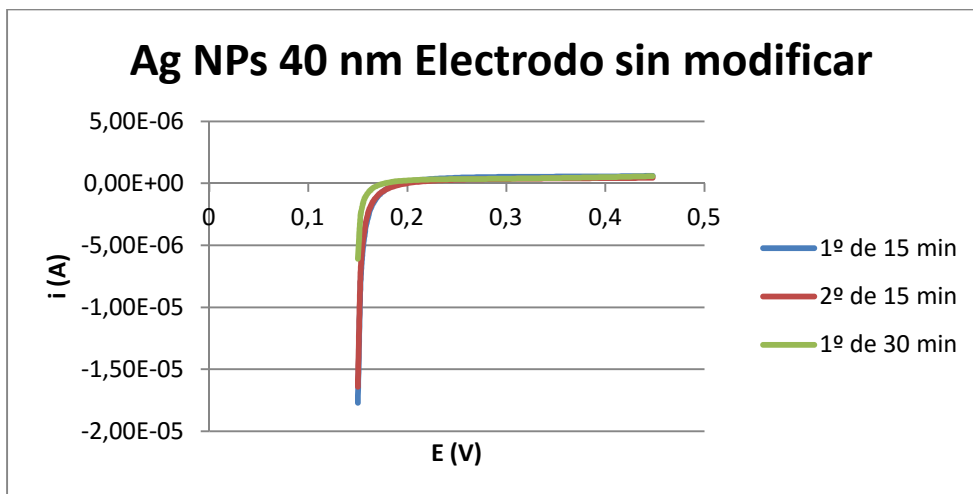


Figura 16: Voltograma correspondiente a nanopartículas de 40 nm en una concentración de 0,5 mg/L para tiempos de 15 y 30 minutos empleando el programa Alex.

- b. Nanopartículas de 40 nm en una concentración de 1 mg/L en perclorato (Electrodo sin modificar). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 17.

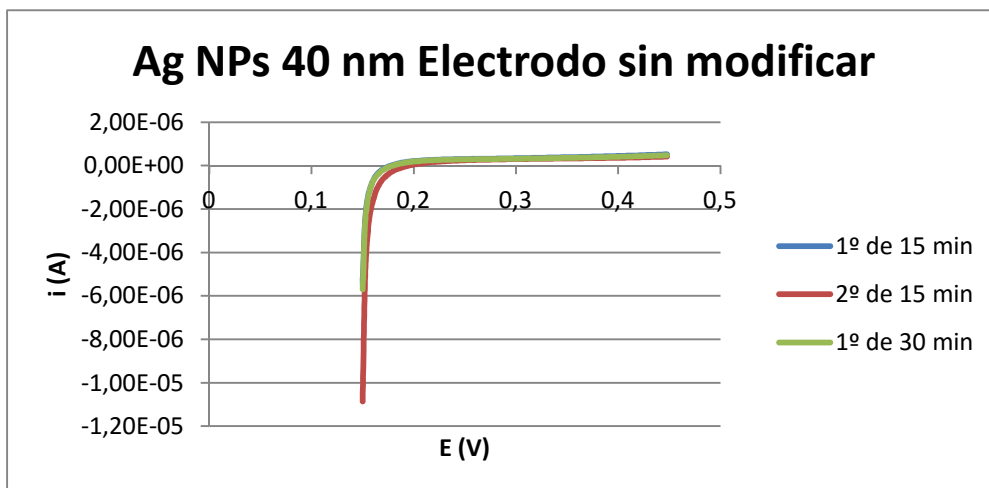


Figura 17: Voltograma correspondiente a nanopartículas de 40 nm en una concentración de 1 mg/L para tiempos de 15 y 30 minutos empleando el programa Alex con el electrodo B sin modificar.

- c. Nanopartículas de 40 nm en una concentración de 1 mg/L en perclorato (Electrodo modificado con cisteína). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 18.

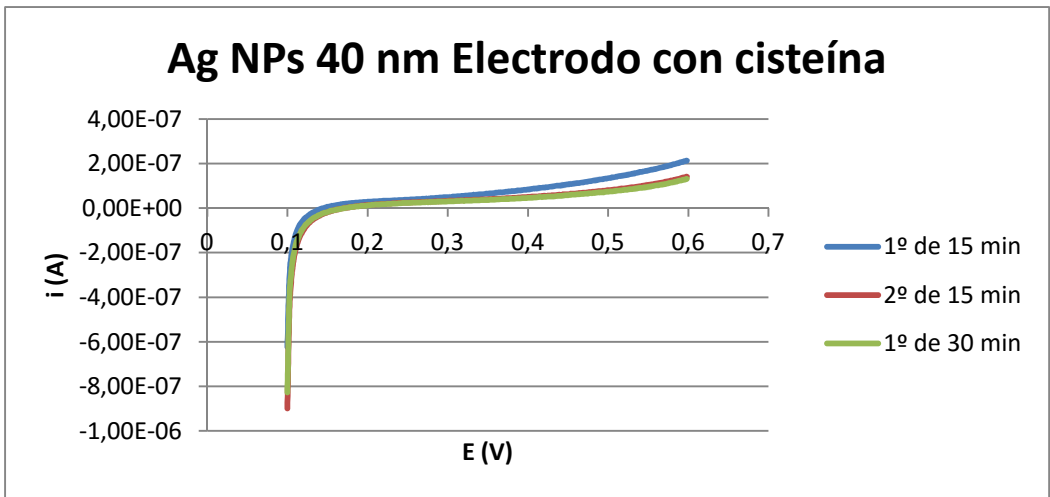


Figura 18: Voltagrama correspondiente a nanopartículas de 40 nm en una concentración de 1 mg/L para tiempos de 15 y 30 minutos empleando el programa Alex Cisteína con el electrodo B modificado con cisteína.

- d. Disolución de Ag(I) en una concentración de 1 mg/L en perclorato (Electrodo modificado con cisteína). Voltagrama correspondiente presentado en la Figura 19.

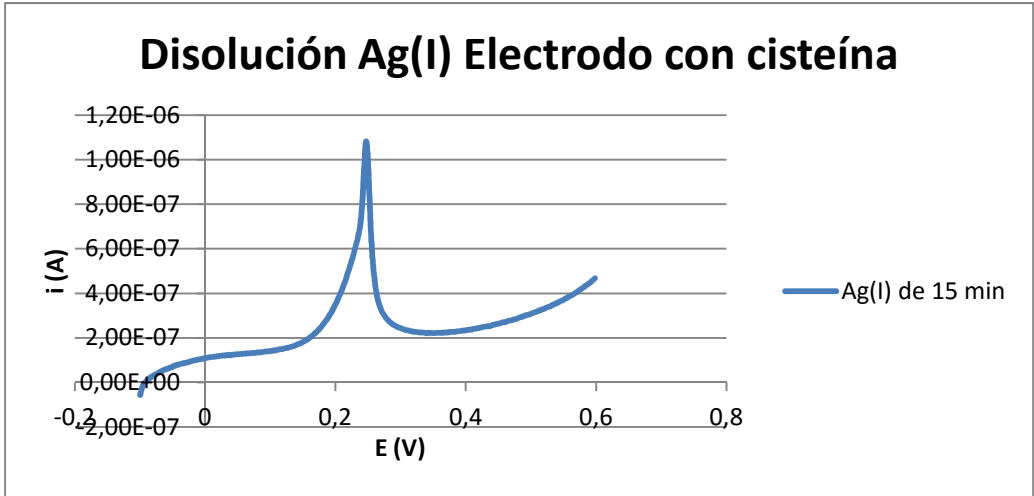


Figura 19: Voltagrama correspondiente a una disolución de Ag(I) con una concentración de 1 mg/L para un tiempo de 15 minutos empleando el programa Alex Cisteína CP con el electrodo B modificado con cisteína.

- e. Nanopartículas de 40 nm en una concentración de 1 mg/L en perclorato (Electrodo modificado con cisteína). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 20.

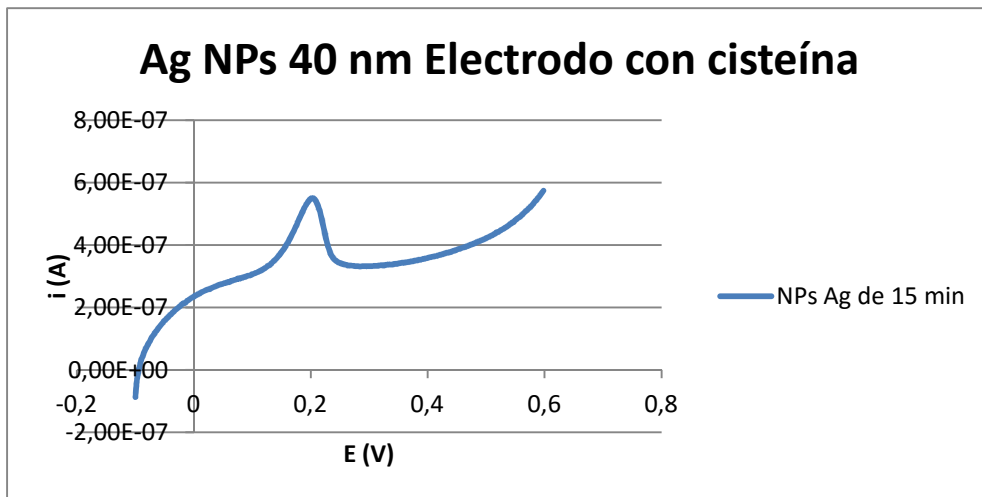


Figura 20: Voltograma correspondiente a una disolución de nanopartículas con una concentración de 1 mg/L para un tiempo de 15 minutos empleando el programa Alex Cisteína CP con el electrodo B modificado con cisteína.

Anexo 5: Voltagramas nanopartículas 10 nm.

- a. Nanopartículas de 10 nm en una concentración de 1 mg/L en perclorato (Electrodo modificado con cisteína). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 21.

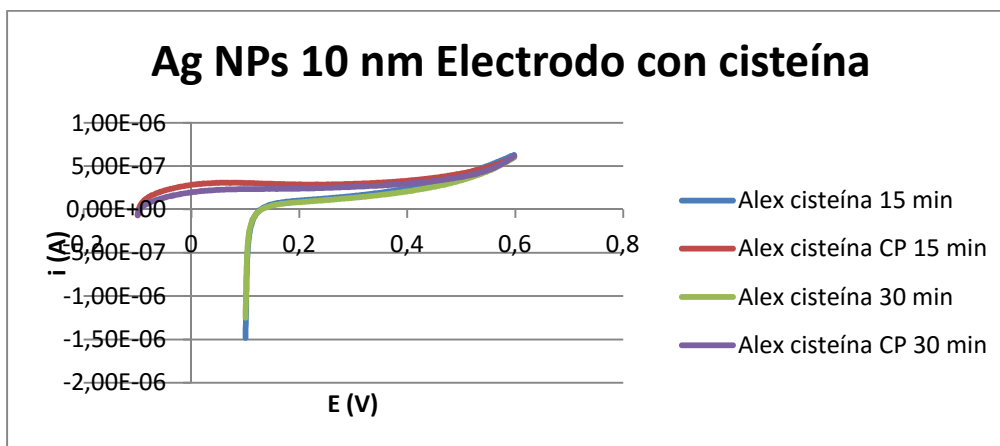


Figura 21: Voltagramas correspondientes a una disolución de nanopartículas de 10 nm con una concentración de 1 mg/L para tiempos de 15 y 30 minutos empleando los programas Alex Cisteína y Alex Cisteína CP.

- b. Disolución de Ag(I) en una concentración de 1 mg/L en perclorato (Electrodo modificado con cisteína). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 22.

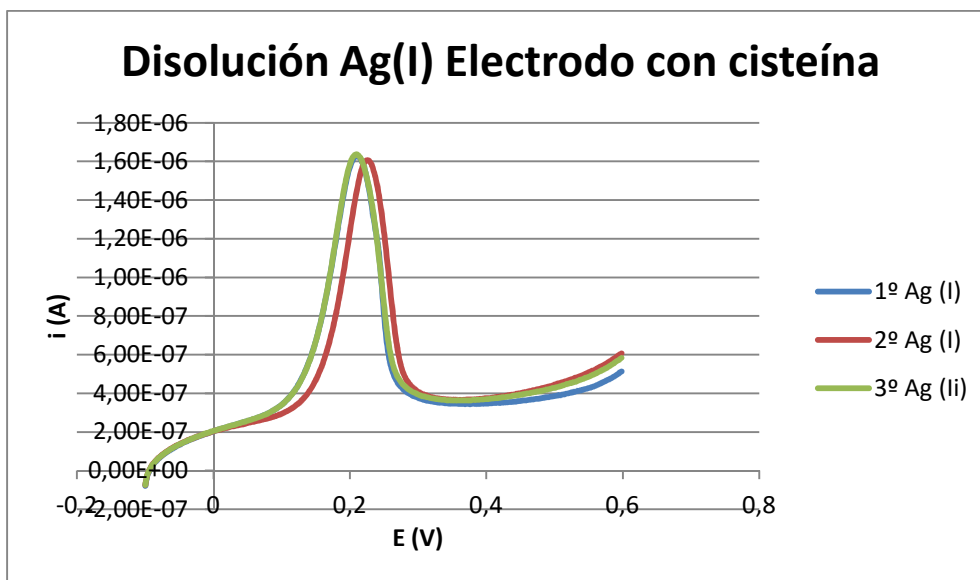


Figura 22: Voltagramas correspondientes a una disolución de Ag(I) con una concentración de 1 mg/L para tiempos de 15 minutos empleando el programa Alex Cisteína CP con el electrodo B modificado con cisteína.

- c. Nanopartículas de 10 nm en una concentración de 4 mg/L en perclorato (Electrodo modificado con M.Q.). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 23.

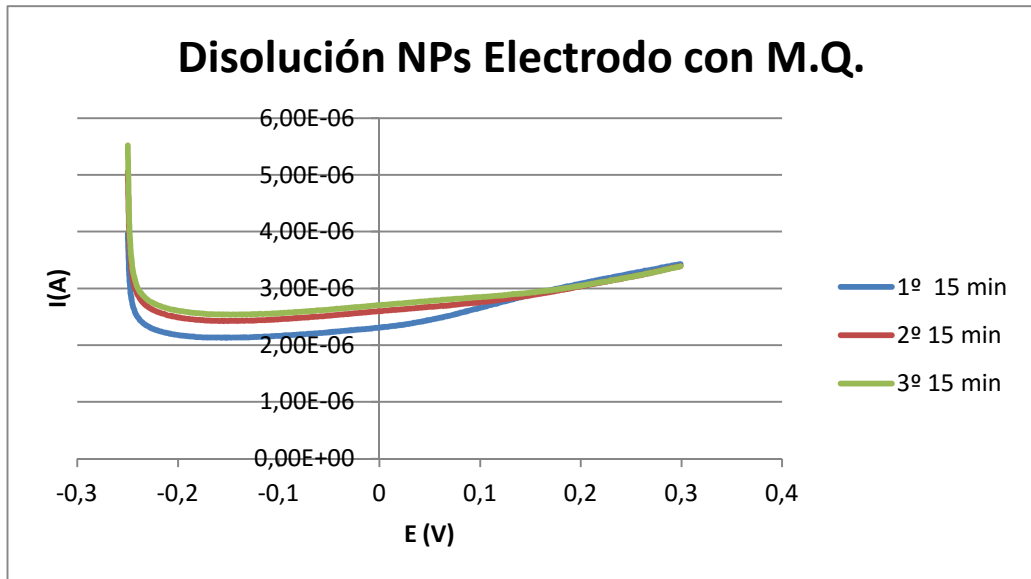


Figura 23: Voltagramas correspondientes a una disolución de NPs con una concentración de 4 mg/L para tiempos de 15 minutos empleando el programa PD nAg con el electrodo B modificado con M.Q.

- d. Disolución de Ag(I) en una concentración de 1 mg/L en perclorato (Electrodo modificado con M.Q.). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 24.

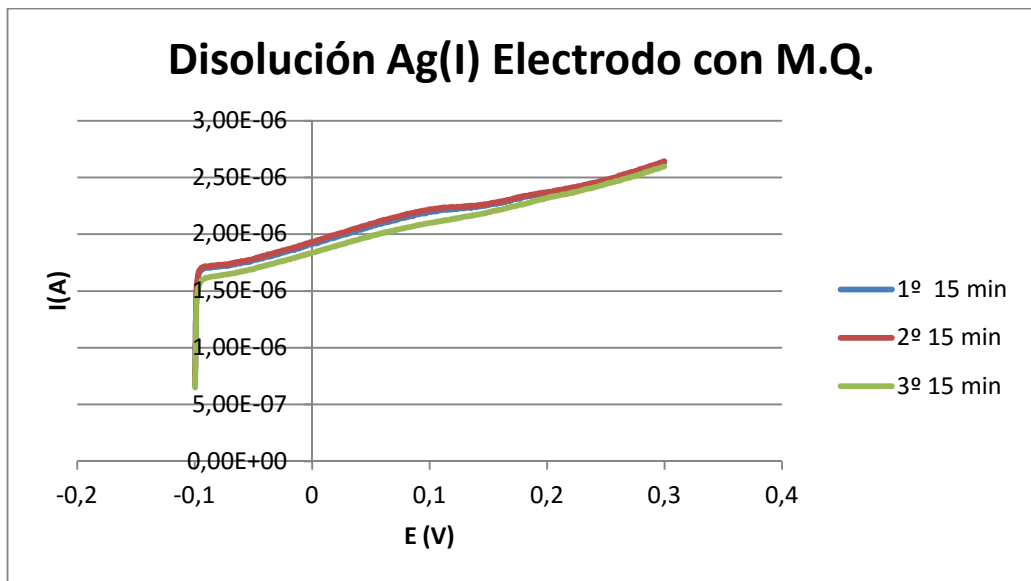


Figura 24: Voltagramas correspondientes a una disolución de Ag(I) con una concentración de 1 mg/L para tiempos de 15 minutos empleando el programa PD Ag(I) con el electrodo B modificado con M.Q.

- e. Disolución de Ag(I) en una concentración de 2 mg/L en perclorato (Electrodo modificado con M.Q.). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 25.

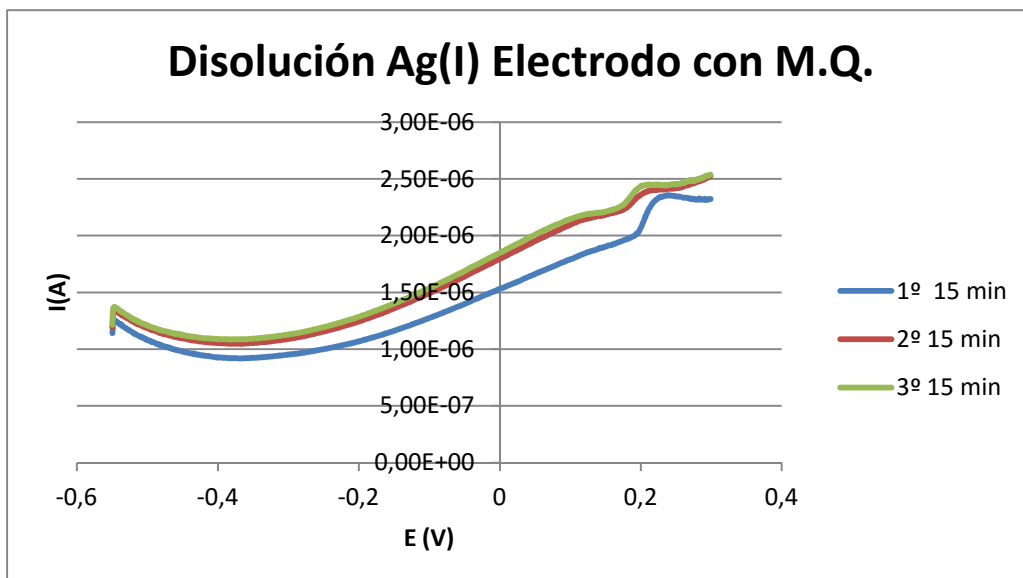


Figura 25: Voltagramas correspondientes a una disolución de Ag(I) con una concentración de 2 mg/L para tiempos de 15 minutos empleando el programa PD Ag(I) con el electrodo B modificado con M.Q.

- f. Nanopartículas de 10 nm en una concentración de 4 mg/L en ácido acético (Electrodo modificado con M.Q.). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 26.

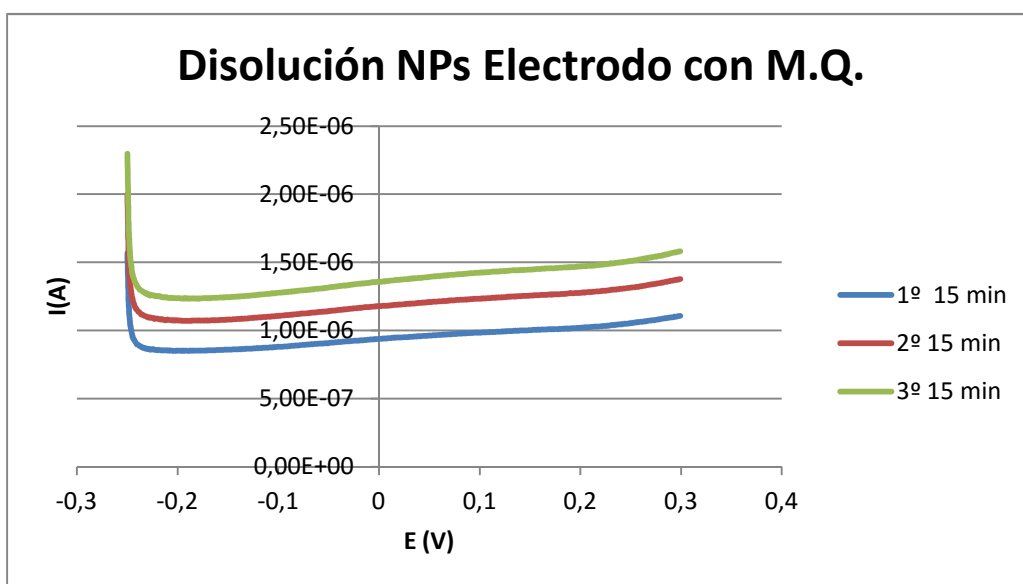


Figura 26: Voltagramas correspondientes a una disolución de NPs con una concentración de 4 mg/L para tiempos de 15 minutos empleando el programa PD nAg con el electrodo B modificado con M.Q.

- g. Disolución de Ag(I) en una concentración de 2 mg/L en ácido acético (Electrodo modificado con M.Q.). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 27.

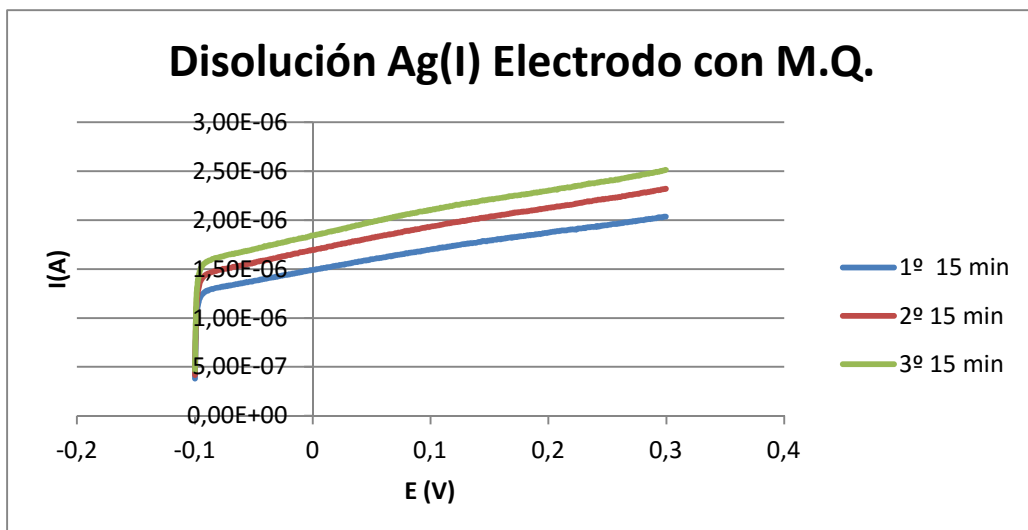


Figura 27: Voltagramas correspondientes a una disolución de Ag(I) con una concentración de 2 mg/L para tiempos de 15 minutos empleando el programa PD Ag(I) con el electrodo B modificado con M.Q.

- h. Disolución de Ag(I) en una concentración de 2 mg/L en perclorato (Electrodo modificado con M.Q.). Voltagramas correspondientes presentados en la Figura 28.

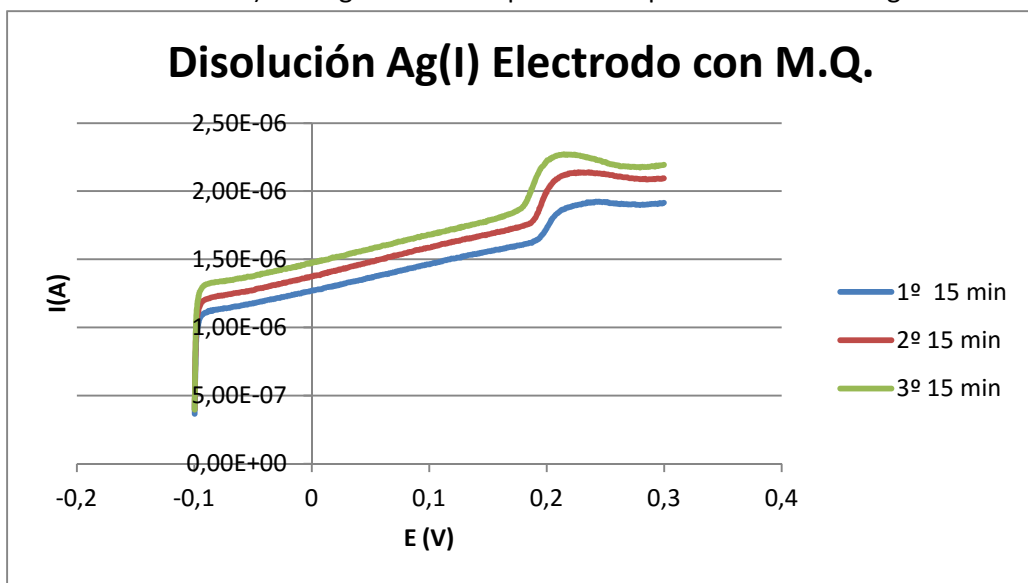


Figura 28: Voltagramas correspondientes a una disolución de Ag(I) con una concentración de 2 mg/L para tiempos de 15 minutos empleando el programa PD Ag(I) con el electrodo B modificado con M.Q.