



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Aportaciones de las técnicas electroanalíticas a la detección y caracterización de nanopartículas de Óxido de Cerio(IV) en suspensión

Autor/es

Laura Cervera Gabalda

Director/es

Gemma Cepriá Pamplona

Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza

Año 2015

La Dra Gemma Cepriá Pamplona, profesora titular de la Facultad de Ciencias, universidad de Zaragoza,

CERTIFICA:

Que la memoria titulada “**Aportaciones de las técnicas electroanalíticas a la detección y caracterización de nano partículas de Oxido de Cerio(IV) en suspensión**”, presentada por **Dña. Laura Cervera Gabalda**, para superar el Máster de Nanotecnología Medioambiental, ha sido realizada en el Grupo de Espectroscopía Analítica y Sensores (GEAS) del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza bajo su dirección.

Zaragoza, 30 de Noviembre de 2015



Fdo. Gemma Cepriá

Este Trabajo Fin de Master se ha financiado con el proyecto CTQ 2012-38091

ÍNDICE

1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
2. <u>OBJETIVOS</u>	6
3. <u>EXPERIMENTAL</u>	6
3.1 <u>INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS</u>	6
3.1.1 <u>INSTRUMENTACIÓN</u>	6
3.1.2 <u>APARATOS</u>	7
3.1.3 <u>MATERIAL</u>	7
3.1.4 <u>REACTIVOS Y ESTÁNDARES</u>	7
3.1.5 <u>DISOLUCIONES</u>	7
3.2 <u>DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO EN DISTINTAS AGUAS</u>	8
3.2.1 INFLUENCIA DE LOS IONES DEL AGUA EN LA DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CeO ₂ ...	9
3.2.1.1 Influencia de los cloruros	11
3.2.1.2 Influencia de los sulfatos	14
3.2.1.3 Influencia de los carbonatos	18
3.2.1.4 Influencia de la materia orgánica (ácido húmico)	21
3.2.1.5 Comparativa de iones de la disolución, nanopartículas fijadas en la superficie o en suspensión	24
3.2.2 DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CeO ₂ EN AGUA MILLIQ	26
3.2.3 DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CeO ₂ EN AGUA MINERAL NATURAL	28
3.2.4 DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CeO ₂ EN AGUA DE BOCA SINTÉTICA	31
3.3 <u>DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MEDIANTE COLISIÓN DE PARTÍCULAS</u>	36
4 <u>CONCLUSIONES</u>	38
5 <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	40

1. INTRODUCCIÓN

Un nanomaterial es aquel que debe estar compuesto de un 50 % o más de partículas de un tamaño comprendido entre 1 nm y 100 nm.

Las propiedades de los materiales tales como las mecánicas, electrónicas, magnéticas, ópticas, químicas y biológicas, pueden diferir significativamente de las propiedades que presentan estos materiales a escala nano [1]. Estas diferencias de comportamiento y propiedades a nanoescala se pueden explicar cómo una elevada área superficial, por lo tanto, un alto número de átomos superficiales, elevada concentración de defectos y cambios estructurales en la superficie de las nanopartículas y por el confinamiento electrónico [2]. Todas estas propiedades son las que hacen especiales a los nanomateriales.

Por ejemplo, actualmente se utilizan nanopartículas en biomedicina ya que tienen grandes ventajas como materiales terapéuticos para distintas enfermedades humanas incluyendo enfermedades cerebrales y de retina. Estas nanopartículas pueden traspasar barreras biológicas, para ello es fundamental desarrollar su biodisponibilidad en órganos diana [3]. Numerosas investigaciones han demostrado que la liberación de medicamentos anticancerígenos puede ser controlada mediante su atrapamiento en sistemas coloidales submicrónicos (nanopartículas). Las nanopartículas son beneficiosas también para la entrega de oligonucleótidos a las células tumorales [4]. Para ello estas nanopartículas deben ser biocompatibles y biodegradables, unas de las que más han sido investigadas son las PLGA (poly (D,L-lactide-co-glycolide) [5].

Las nanopartículas magnéticas ofrecen atractivas posibilidades en biomedicina. Tienen tamaños controlables con dimensiones comparables a las de una célula, un virus, una proteína o un gen. Lo que significa que pueden estar cerca del sistema biológico de interés. También pueden ser recubiertas con moléculas biológicas con el fin de crear interacciones con el sistema biológico de interés. Al ser nanopartículas magnéticas pueden controlarse mediante un campo magnético externo, lo que permite gran variedad de aplicaciones. Por último, se puede hacer que las nanopartículas magnéticas respondan a un campo magnético resonante variable en el tiempo obteniendo resultados ventajosos mediante la transferencia de energía que se produce desde el campo a la nanopartícula [6].

Los recientes avances en nanotecnología juegan un papel importante en la creación de posibles sensores como herramienta de detección para el análisis de alimentos. Estos sensores están hechos a base de nanomateriales que son los transductores de señal y/o los potenciadores de señal [7].

Por último, otro ejemplo de aplicaciones de los nanomateriales es la remediación medioambiental. Los nanomateriales han mostrado su eficiencia en la absorción de metales pesados, y sustancias volátiles, la fotodegradación de contaminantes orgánicos persistentes y otros compuestos y la inactivación de bacterias. Estas propiedades hacen que sean idóneos para la remediación medioambiental, como tratamientos de aguas, remediación de suelos, monitorización de sustancias, etc. Los nanomateriales con estructura hueca presentan mayor actividad fotocatalítica que el resto debido a su elevada área superficial activa, su reducida resistencia a la difusión y su fácil accesibilidad [8].

La gran cantidad de aplicaciones de las nanopartículas conduce a la entrada de éstas en el medioambiente, lo que puede suponer un riesgo para la salud humana y el medioambiente, por lo que son una nueva clase de contaminantes. Por ejemplo, en el medio acuático las nanopartículas pueden entrar a través de procesos de producción, de tratamiento de aguas residuales, lodos, vertidos accidentales y por emisiones a la atmósfera. Debido al gran volumen de uso comercial e industrial de estas partículas, se ve incrementada su exposición en diversos sistemas ecológicos y es probable que representen un posible peligro para los organismos acuáticos. Hasta la fecha, el conocimiento del impacto de las nanopartículas metálicas en la salud humana y en el medioambiente y sus interacciones con los organismos vivos es muy limitado [9].

Por ejemplo, las nanopartículas de CuO se están utilizando para productos como las tintas conductoras, recubrimientos antimicrobianos, textiles, plásticos, cosméticos... Se ha investigado su toxicidad ya que el Cu puede interferir en la homeostasis de otros metales, causa daño en el ADN y produce ROS (reactive oxygen species) que pueden modificar las proteínas, los lípidos y el ADN. Se ha demostrado que las nanopartículas de CuO pueden causar grandes efectos en las células epiteliales humanas [10].

Por todo ello, es necesario poder detectar y caracterizar correctamente las nanopartículas, para ello existen distintas técnicas analíticas que permiten obtener información sobre dichas nanopartículas.

La morfología de las nanopartículas juega un papel muy importante a la hora del tipo de reacciones que pueden desencadenar. Para conocer esta morfología se puede hacer uso de técnicas como la difracción de rayos X y las técnicas de microscopía electrónica como TEM (Transmission Electron Microscopy) o SEM (Scanning Electron Microscopy) que permiten obtener imágenes de las nanopartículas para así poder conocer su tamaño y forma [11].

Otra de las técnicas utilizadas para conocer el tamaño y/o la distribución de tamaños de las nanopartículas es el DLS (Dynamic light scattering), que mediante el movimiento browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein.

Para el análisis elemental de las nanopartículas se utiliza ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry), así se puede obtener la cantidad del elemento que se quiere estudiar en cada nanopartícula, por ejemplo en la detección y caracterización de nanopartículas en plantas, realizando una digestión ácida de los tejidos de las plantas antes de ser analizados [12].

Otro tipo de técnicas utilizadas para la caracterización de nanopartículas son las técnicas de separación como las SEC (size exclusión chromatography) y el FFF (Field-flow fractionation).

El HPSEC (high performance size exclusión chromatography) es una técnica de separación entrópicamente controlada que separa las moléculas basándose en el tamaño relativo o más específicamente en el volumen hidrodinámico. Cuando se introduce la muestra en la columna, las moléculas más grandes eluyen más rápido (antes) que las más pequeñas [13].

FIFFF también fracciona las NPs por su tamaño. El método da la distribución de la masa/tamaño de las NPs fraccionadas sin necesidad de los estándares de calibración ni de un modelo óptico que da cuenta de las propiedades de extinción de las NPs fraccionadas. El método se basa en una propiedad fundamental de la eficiencia de extinción óptica [14].

Otro de los métodos de separación es la HDC (cromatografía hidrodinámica) es uno de los métodos más prometedores, ya que proporciona una separación por tamaños fiable que es en gran medida independiente de la matriz. El mecanismo de separación se basa en diferentes muestreos del perfil de velocidad de flujo debido a diferencias en el diámetro efectivo. El relleno no poroso (microesferas de poliestireno) limita las posibles interacciones con los analitos siendo así la HDC más ventajosa en comparación con la SEC [15].

Todas estas técnicas de separación suelen ir acopladas a un ICP-MS para la cuantificación de las nanopartículas separadas.

En el presente trabajo se han estudiado en concreto las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2). El cerio es un metal de la serie de los lantánidos que aparece de forma natural en el medio ambiente, siendo el más abundante de los presentes en la corteza terrestre y después del europio el material más reactivo. El Cerio se puede encontrar en estado tetravalente (Ce(IV)) y trivalente (Ce(III)) siendo la primera su forma más común. La gran estabilidad de su estado tetravalente hace de él un fuerte oxidante, con interés en el campo de la catálisis entre otros, de él se destaca su gran capacidad para absorber, almacenar y liberar O_2 , su bajo potencial $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y su capacidad para absorber radiación UV [16].

Las nanopartículas de óxido de cerio son un novedoso material con aplicaciones muy prometedoras en campos actualmente tan críticos como la remediación medioambiental, purificación de aguas, energías renovables y medicina. La multitud de aplicaciones se debe a su peculiaridad capacidad de almacenar o liberar oxígeno en función de los requerimientos de oxígeno del lugar donde se encuentran. A su vez, esta capacidad depende del tamaño de las partículas de óxido de cerio, llegando a ser máxima cuando su tamaño se reduce a unos pocos nanómetros de diámetro. Las nanopartículas de óxido de cerio sobre todo han sido utilizadas para diversas aplicaciones como catalizadores en la industria del automóvil, en la remediación ambiental y purificación del agua y en biomedicina [17].

La síntesis de nanopartículas de Ce se basa principalmente en la co-precipitación, método hidrotermal o solvotermal, procesos de microemulsión, sol-gel y síntesis de disolución de combustión [18].

En cuanto a la toxicidad, las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2) presentan excelentes propiedades antioxidantes de los radicales. También pueden tener uso médico dada su capacidad de actuar como un eliminador de radicales libres. Algunos estudios in vitro han sugerido que las nanopartículas de CeO_2 también pueden tener efectos tóxicos en mayor concentración. Se ha demostrado que dosis a partir de 100ng/ml de nanopartículas pueden ser perjudiciales para el organismo [19].

En el presente trabajo se ha hecho uso de técnicas electroquímicas como la voltametría cíclica, con el fin de detectar y cuantificar las nanopartículas de CeO_2 en suspensión y en distintos medios y establecer así los fundamentos para el desarrollo de un sensor electroquímico. Esta técnica puede proporcionar datos relevantes sobre el estado de oxidación del metal en la nanopartícula que afecta a su reactividad y toxicidad [20].

Además, se fabricó un sensor basado en un microelectrodo con el fin de poder obtener más información acerca de las nanopartículas mediante la técnica de colisión de partículas. La detección electroquímica de nanomateriales a través del método de "nano-impacto" ofrece significativas ventajas sobre las técnicas ópticas convencionales, que incluyen la capacidad de analizar las nanopartículas in situ sin necesidad de secado o la modificación de la solución investigada. En este método, las nanopartículas se difunden libremente en una celda electroquímica, y se detectan a través de sus impactos estocásticos sobre un electrodo. Normalmente, los electrodos de tamaño micrómetros se utilizan para evitar un ruido grande o los impactos simultáneos. Durante el impacto, la partícula impactante puede estar implicada en una reacción electroquímica en la superficie del electrodo, lo que puede resultar en una oxidación directa de la propia nanopartícula, mientras se mide su correspondiente corriente. Las características del pico proporcionan información directa sobre el tamaño de la nanopartícula, y el número promedio de impactos puede describirse como una función del tiempo mediante la ecuación de difusión de Fick, proporcionando una forma práctica de medir la concentración de nanopartículas en una muestra [21].

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 del máster 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.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudio bibliográfico para completar y ampliar en la medida de lo necesario los conocimientos adquiridos durante el máster, necesarios para comprender los resultados que se obtengan.
- Estudio de las propiedades de un nanomaterial para elegir la manera más adecuada sobre la cual fundamentar un método de detección.
- Desarrollar un procedimiento sencillo para la detección en muestras medioambientales.
- Saber deducir conclusiones con toda la información recogida, con el estudio de los datos experimentales y de la bibliografía recogida.

3. EXPERIMENTAL.

3.1 INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS

3.1.1 INSTRUMENTACIÓN

- Potenciostato modelo Autolab PGSTAT12.
- Potenciostato modelo μ Autolab TYPE III.
- Potenciostato modelo Autolab PGSTAT 10.
- Balanza analítica AND GH-200.
- pHmetro CRISON micropH 2001.

- Micropipetas Biohit 1-10 μ L, 10-100 μ L y 100-1000 μ L.

3.1.2 APARATOS

- Baño de Ultrasonidos Ultrasons-P Selecta.
- Vortex Stuart.
- Agitador magnético HANNA instruments HI 190M.

3.1.3 MATERIAL

- Electrodo de referencia Ag/AgCl.
- Electrodo de trabajo Glassy Carbon (GC).
- Electrodo auxiliar hilo de Pt.
- Hilo de Ag de 0,25mm de diámetro.
- Microfibra de carbono de 0,007mm de diámetro.
- Celda electroquímica.
- Disco de terciopelo y disco de nylon
- Vasos de precipitados de vidrio de distintos volúmenes.
- Vidrios de reloj.
- Probetas de vidrio.
- Tubos Eppendorf.

3.1.4 REACTIVOS Y ESTÁNDARES

- Agua ultrapura (Milli-Q Advantage, Molsheim, Francia).
- Disolución comercial (PLASMACHEM) de nanopartículas de CeO₂ de 10nm de diámetro. Punto isoeléctrico 6.8, a ese pH las nanopartículas se aglomeran, por lo que la disolución se hace inestable.
- Disolución comercial (PLASMACHEM) de nanopartículas de CeO₂ de 2 a 60nm de diámetro. Punto isoeléctrico 2.7, a ese pH las nanopartículas se aglomeran, por lo que la disolución se hace inestable.
- HNO₃ Scharlau, 68%; D=1,41g/mL.

3.1.5 DISOLUCIONES.

- Disolución NaCl 3M para los electrodos de referencia.
- Suspensión de alúmina para limpieza del electrodo de trabajo.

3.2 DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE CERIO EN DISTINTAS AGUAS

La detección directa de las nanopartículas de óxido de cerio (IV) podría estar basada en la reducción del Ce (IV) a Ce (III).

El semisistema de oxidación del óxido de cerio es: $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ con un potencial respecto al electrodo normal de hidrógeno de $E_0 = 1,559 - 0,059\text{pH}$.

Se ha demostrado que la cinética de oxidación del Ce (III) a Ce (IV) es rápida en las disoluciones de ácido nítrico concentrado, esto es debido a que la alta concentración de protones promueve la transferencia de electrones del par Ce(III)/Ce (IV) en ácido nítrico y que el potencial del par Ce(III)/Ce(IV) es independiente de la concentración de nitratos[22].

Este potencial es demasiado oxidante para las condiciones de medio acuoso en que se trabaja, por lo que el pico correspondiente sale sobre la rama ascendente de oxidación del electrodo. Pero las nanopartículas se pueden detectar también observando el efecto que producen sobre el material del electrodo, ya que éstas lo oxidan aumentando el número de grupos carboxílicos de su superficie. Estos grupos se reducen a un potencial cercano a cero, que depende del pH de la disolución [23]. La altura de pico estará relacionada con la cantidad de dichos grupos y por tanto con la cantidad de nanopartículas que hayan causado esa oxidación.

Además del H^+ , en el agua existen otros iones que también influyen en el proceso redox. Esto tiene mucha relevancia en la química de las nanopartículas de óxido de cerio (IV) porque en su composición también hay Ce (III) y estos iones pueden interaccionar con él lo que en algunos casos produce el bloqueo del proceso reversible de oxidoreducción.

En este trabajo se ha estudiado:

- La influencia que tienen los iones que contiene el agua en la detección de nanopartículas de óxido de cerio.
- Detección de nanopartículas de óxido de cerio de distintos tamaños y en distintos tipos de aguas (milliQ, agua mineral y agua de boca sintética).

Para todos los estudios se ha utilizado un electrodo de carbono vitrificado como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un hilo de platino como electrodo auxiliar.

La técnica utilizada ha sido la voltametría cíclica con un potencial inicial 1V; potencial del primer vértice -1V; potencial del segundo vértice 1,9V. La velocidad de barrido utilizada ha sido de 50mV/s.

3.2.1 INFLUENCIA DE LOS IONES DEL AGUA EN LA DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CeO₂

La presencia de especies aniónicas como Cl⁻ o SO₄²⁻ en las disoluciones a estudiar puede afectar en la capacidad de oxidación del Ce(IV). Se ha demostrado que la presencia de SO₄²⁻ disminuye el potencial formal pero aumenta la ΔE_p en la oxidación del Ce(III) y disminuye la intensidad máxima de reducción del Ce(IV). Por el contrario, tanto el potencial formal como ΔE_p para la oxidación de Ce(III) son independientes de la concentración de Cl⁻, pero la intensidad máxima de oxidación del Ce(III) se encuentra parcialmente solapada por la oxidación de Cl⁻ [24]. La presencia de nitratos en los tipos de agua estudiados es despreciable, además el potencial del par Ce(III)/Ce(IV) es independiente de la concentración de nitratos[22], por lo que no se consideraron en este trabajo.

Para este estudio se prepararon suspensiones con diferentes tipos de iones y varias concentraciones de nanopartículas de CeO₂. Se realizaron voltametrías cíclicas y se recogieron datos de alturas y áreas de pico con el fin de obtener diferencias entre los distintos iones estudiados. Las concentraciones de los iones que se utilizaron fueron las de la ciudad de Zaragoza, siguiendo la información suministrada por su ayuntamiento.

Para todos los iones estudiados se realizó el mismo procedimiento, en primer lugar se hizo el estudio depositando las nanopartículas en la superficie del electrodo, de forma que, se depositaron 3μL de disolución de nanopartículas sobre la superficie del electrodo de trabajo y se secaron con una corriente de nitrógeno gas. Una vez seco se traslada a la celda electroquímica cuyo electrolito soporte ha sido desoxigenado con nitrógeno (5 minutos) y se obtienen los voltagramas.

En segundo lugar, se hizo el estudio dejando las nanopartículas en suspensión en el electrolito soporte. Se prepararon suspensiones de nanopartículas en suspensión de 0.1 a $0.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para preparar dichas suspensiones se partió de una con una concentración de nanopartículas de $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en agua MilliQ con un 10% de HNO_3 0.1M y se les añadió la concentración del ion correspondiente. Las suspensiones se sonicaron durante 3 minutos antes de ser utilizadas.

En todos los casos los límites de detección han sido calculados como tres veces la desviación estándar del blanco.

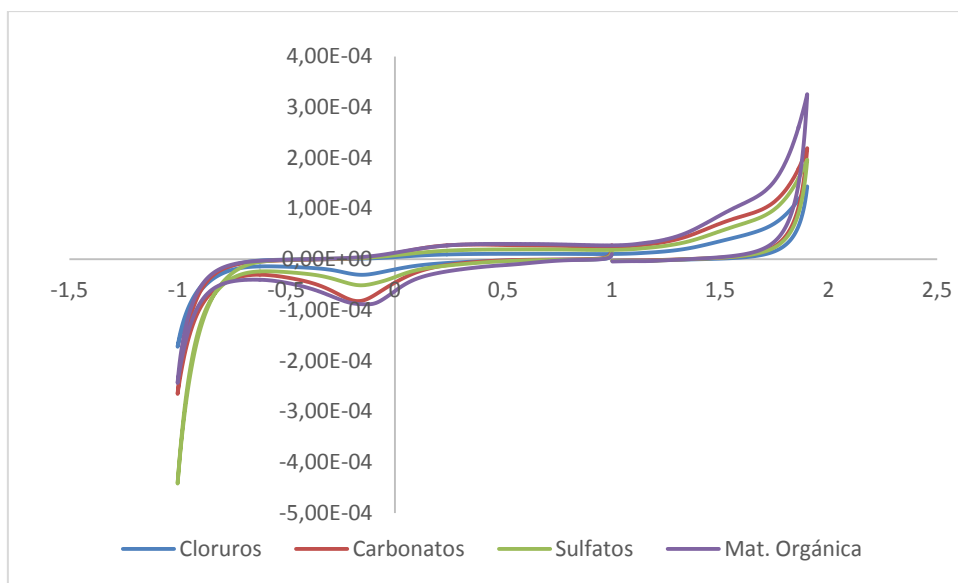


Figura 1: Voltagramas cíclicos obtenidos en distintos medios con una concentración de nanopartículas de CeO_2 de 0.5 mg/L depositadas sobre la superficie del electrodo.

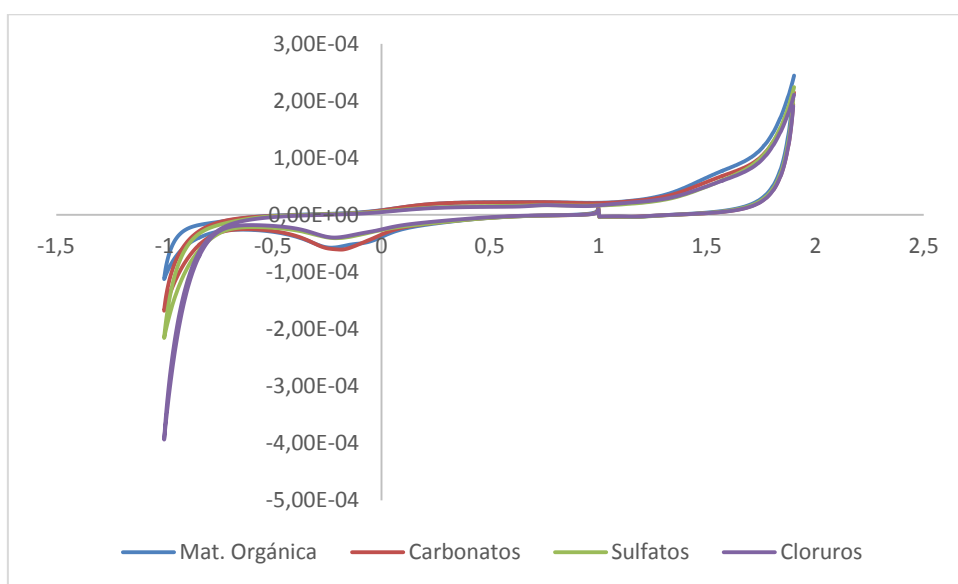


Figura 2: Voltagramas cíclicos obtenidos en distintos medios con una concentración de nanopartículas de CeO_2 de 0.5 mg/L en suspensión.

Como se puede apreciar en las figuras 1 y 2, el pico de reducción de los grupos carboxílicos aparece a un potencial en torno a -0.2 V y su altura y posición se ven afectadas por los iones presentes en la disolución.

3.2.1.1 Influencia de los cloruros.

Se prepararon diferentes suspensiones de nanopartículas de CeO_2 de distintas concentraciones que fueron de 0.1 a $0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Estas nanopartículas se suspendieron en agua MilliQ con un 10% de HNO_3 0.1M y se les añadió NaCl con una concentración de cloruros de $152 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las suspensiones se sonicaron durante 3 minutos antes de ser utilizadas. Se realizaron 3 barridos seguidos para cada una de las concentraciones.

Se realizaron dos réplicas de cada una de las modalidades.

- Resultados:
- *Nanopartículas depositadas sobre la superficie del electrodo:*

Concentración ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-1,48\cdot 10^{-5}$	$7,34\cdot 10^{-6}$	$-2,33\cdot 10^{-5}$	$7,79\cdot 10^{-6}$	$4,79\cdot 10^{-6}$	$2,66\cdot 10^{-6}$	$9,25\cdot 10^{-6}$	$2,30\cdot 10^{-6}$
0.1	$-1,73\cdot 10^{-5}$	$2,89\cdot 10^{-6}$	$-2,53\cdot 10^{-5}$	$7,04\cdot 10^{-7}$	$5,58\cdot 10^{-6}$	$1,49\cdot 10^{-6}$	$9,07\cdot 10^{-6}$	$5,77\cdot 10^{-7}$
0.2	$-1,75\cdot 10^{-5}$	$1,40\cdot 10^{-6}$	$-2,71\cdot 10^{-5}$	$3,69\cdot 10^{-7}$	$5,59\cdot 10^{-6}$	$7,06\cdot 10^{-7}$	$1,06\cdot 10^{-5}$	$1,01\cdot 10^{-6}$
0.3	$-1,84\cdot 10^{-5}$	$1,28\cdot 10^{-6}$	$-2,89\cdot 10^{-5}$	$4,52\cdot 10^{-6}$	$6,11\cdot 10^{-6}$	$6,80\cdot 10^{-7}$	$1,14\cdot 10^{-5}$	$3,04\cdot 10^{-6}$
0.4	$-1,84\cdot 10^{-5}$	$7,28\cdot 10^{-7}$	$-3,11\cdot 10^{-5}$	$1,38\cdot 10^{-6}$	$6,00\cdot 10^{-6}$	$2,62\cdot 10^{-7}$	$1,42\cdot 10^{-5}$	$1,05\cdot 10^{-6}$
0.5	$-1,86\cdot 10^{-5}$	$1,32\cdot 10^{-6}$	$-2,77\cdot 10^{-5}$	$5,52\cdot 10^{-7}$	$6,27\cdot 10^{-6}$	$2,75\cdot 10^{-7}$	$1,12\cdot 10^{-5}$	$1,12\cdot 10^{-6}$
0.6	$-2,02\cdot 10^{-5}$	$1,76\cdot 10^{-6}$	$-2,91\cdot 10^{-5}$	$7,90\cdot 10^{-7}$	$7,30\cdot 10^{-6}$	$7,60\cdot 10^{-7}$	$1,27\cdot 10^{-5}$	$1,07\cdot 10^{-6}$
0.7	$-1,94\cdot 10^{-5}$	$9,09\cdot 10^{-7}$	$-3,14\cdot 10^{-5}$	$2,87\cdot 10^{-6}$	$6,30\cdot 10^{-6}$	$4,46\cdot 10^{-7}$	$1,43\cdot 10^{-5}$	$2,95\cdot 10^{-6}$

Tabla 1: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) con los cloruros a distintas concentraciones de nanopartículas.

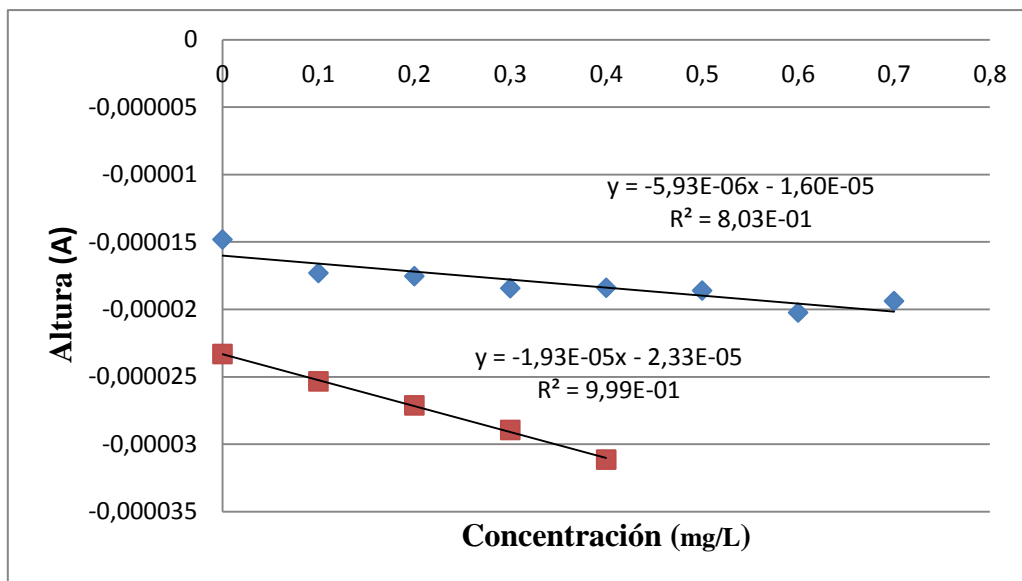


Figura 3: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

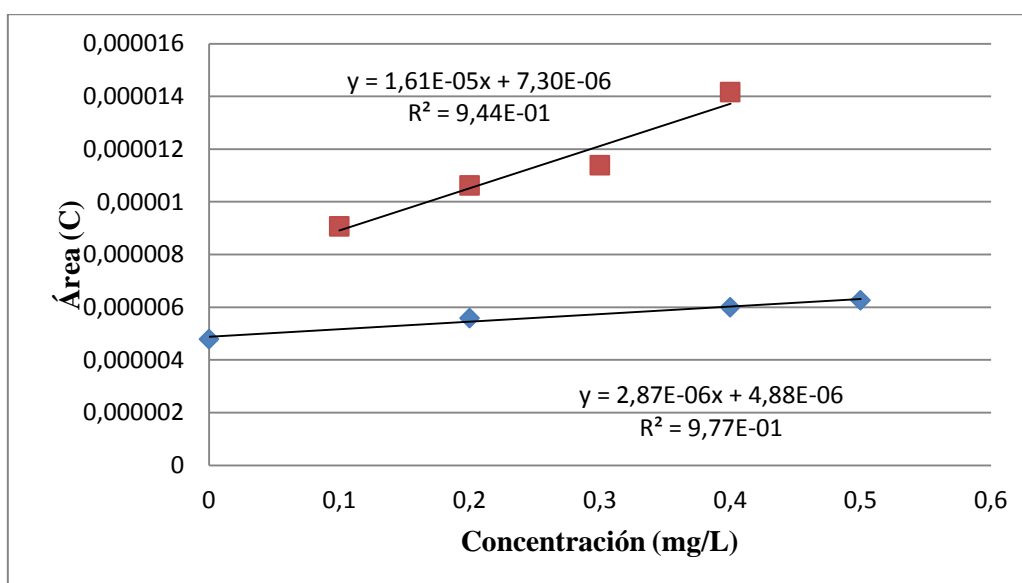


Figura 4: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

En las figuras 3 y 4 se observó que existe una relación lineal entre la concentración de nanopartículas en una disolución que contiene cloruros y la señal obtenida, siendo mayor dicha relación en alturas.

El rango lineal observado en alturas de pico va de 0 a 0,7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y en áreas de pico de 0 a 0,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Los límites de detección encontrados fueron de $3.56 \cdot 10^{-6}$ A en el caso de las alturas y $3.82 \cdot 10^{-6}$ C en el caso de las áreas.

- *Nanopartículas en suspensión:*

Concentración (mg·L ⁻¹)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-1,87 \cdot 10^{-5}$	$7,32 \cdot 10^{-6}$	$-2,72 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$4,39 \cdot 10^{-5}$
0,1	$-2,73 \cdot 10^{-5}$	$6,12 \cdot 10^{-7}$	$-3,52 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$6,28 \cdot 10^{-6}$
0,2	$-1,69 \cdot 10^{-5}$	$5,54 \cdot 10^{-6}$	$-2,24 \cdot 10^{-5}$	$2,62 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$3,77 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$5,41 \cdot 10^{-5}$
0,3	$-2,09 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-6}$	$-2,60 \cdot 10^{-5}$	$2,27 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$3,58 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$
0,4	$-2,21 \cdot 10^{-5}$	$8,58 \cdot 10^{-7}$	$-2,61 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$3,03 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$	$7,79 \cdot 10^{-5}$
0,5	$-2,10 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-6}$	$-2,66 \cdot 10^{-5}$	$6,76 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$5,94 \cdot 10^{-5}$	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-5}$
0,6	$-2,13 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$-2,81 \cdot 10^{-5}$	$6,68 \cdot 10^{-7}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$4,02 \cdot 10^{-5}$
0,7	$-2,23 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$-2,56 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$

Tabla 2: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) con los cloruros a distintas concentraciones de nanopartículas en suspensión.

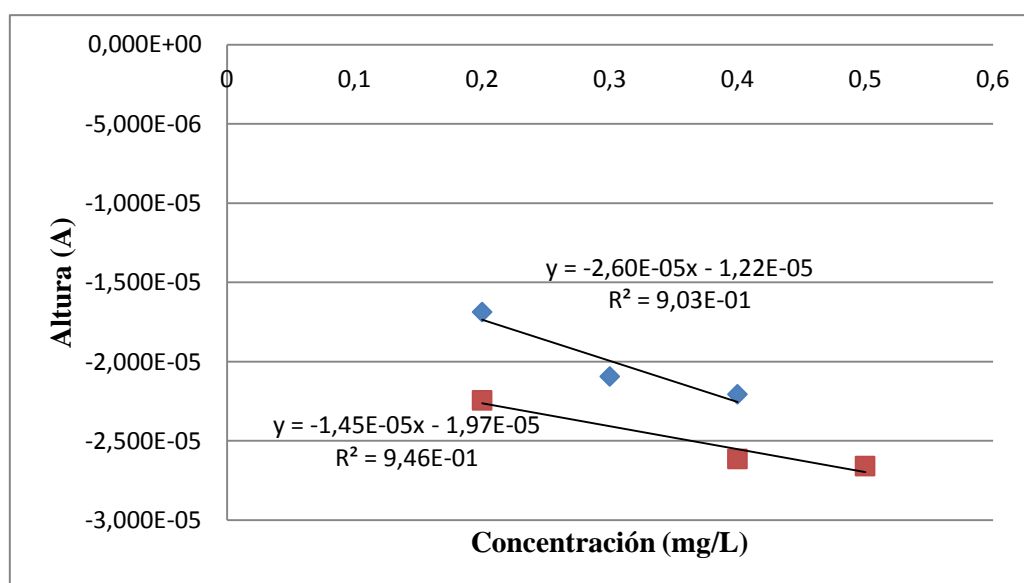


Figura 5: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas en suspensión. Cada medida es el resultado de tres valores.

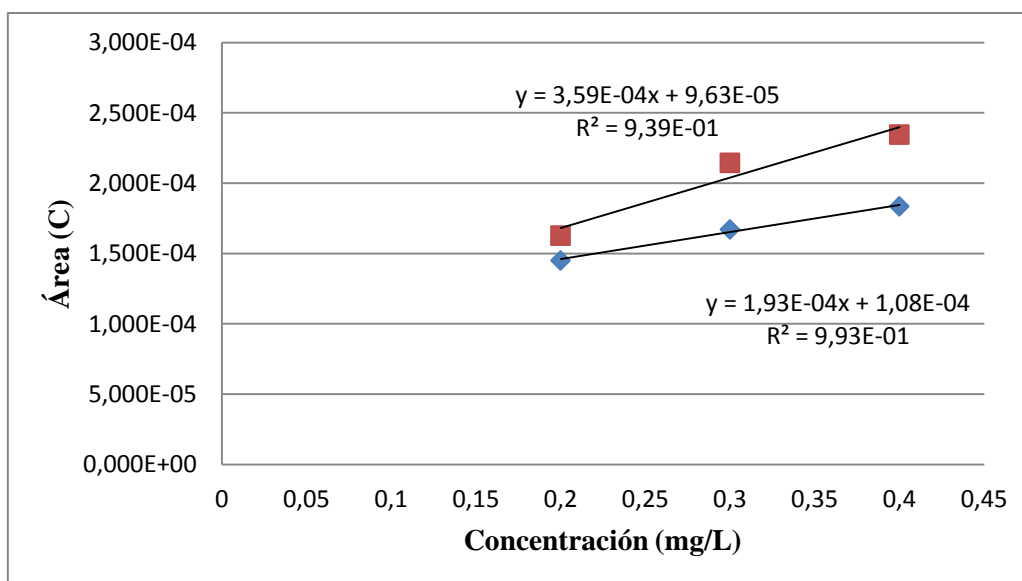


Figura 6: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas en suspensión. Cada medida es el resultado de tres valores.

Se observó que en las figuras 5 y 6 existe una relación lineal entre la concentración de nanopartículas en una disolución que contiene cloruros y la señal obtenida.

El rango lineal observado en alturas de pico va de 0,2 a 0,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y en áreas de pico de 0,2 a 0,4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Por lo que es menor que el que se obtuvo en las figuras 1 y 2.

Los límites de detección encontrados fueron de $6,66 \cdot 10^{-6}$ A en el caso de las alturas y $1,12 \cdot 10^{-4}$ C en el caso de las áreas.

3.2.1.2 Influencia de los sulfatos.

Se prepararon diferentes suspensiones de nanopartículas de CeO_2 de distintas concentraciones que fueron de 0,1 a 0,7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Estas nanopartículas se suspendieron en agua MilliQ con un 10% de HNO_3 0,1M y se les añadió Na_2SO_4 con una concentración de sulfatos de 209,2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Las suspensiones se sonicaron durante 3 minutos antes de ser utilizadas. Se realizaron 3 barridos seguidos para cada una de las concentraciones.

Se realizaron dos réplicas de cada una de las modalidades.

- Resultados:

- *Nanopartículas depositadas sobre la superficie del electrodo:*

Concentración (mg·L ⁻¹)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-3,45 \cdot 10^{-5}$	$7,13 \cdot 10^{-6}$	$-1,89 \cdot 10^{-5}$	$3,79 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$5,24 \cdot 10^{-7}$	$6,24 \cdot 10^{-6}$	$2,26 \cdot 10^{-7}$
0,1	$-2,40 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-6}$	$-2,05 \cdot 10^{-5}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$9,21 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$6,43 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$
0,2	$-2,69 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$-2,25 \cdot 10^{-5}$	$3,49 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$7,09 \cdot 10^{-6}$	$2,07 \cdot 10^{-6}$
0,3	$-2,91 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$-2,44 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$7,14 \cdot 10^{-7}$	$7,82 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-7}$
0,4	$-2,75 \cdot 10^{-5}$	$3,04 \cdot 10^{-6}$	$-2,54 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-7}$	$9,60 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$
0,5	$-2,67 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-6}$	$-2,75 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$4,06 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$8,89 \cdot 10^{-7}$
0,6	$-2,67 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$	$-2,55 \cdot 10^{-5}$	$2,93 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$9,78 \cdot 10^{-6}$	$8,19 \cdot 10^{-7}$
0,7	$-2,66 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^{-6}$	$-2,45 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-6}$	$9,24 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$8,20 \cdot 10^{-6}$	$5,71 \cdot 10^{-7}$

Tabla 3: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) con los sulfatos a distintas concentraciones de nanopartículas.

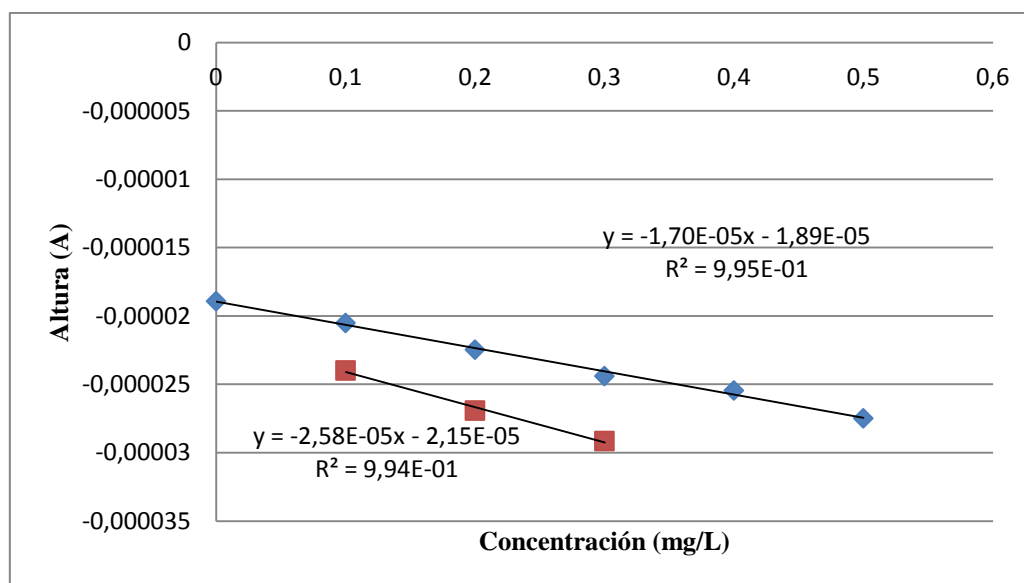


Figura 7: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

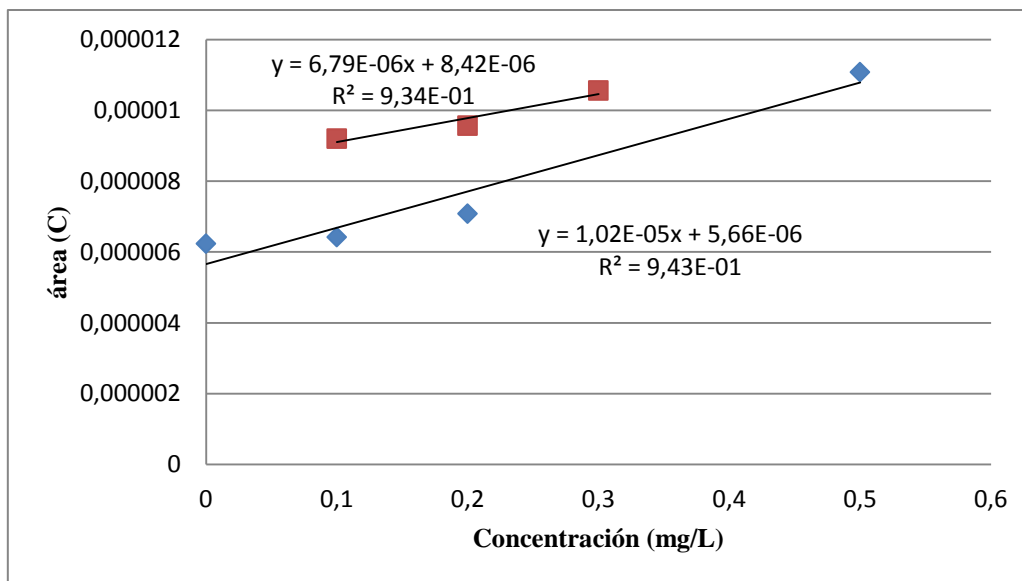


Figura 8: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

Se observó que en las figuras 7 y 8 existe una relación lineal entre la concentración de nanopartículas con sulfatos y la señal obtenida.

El rango lineal observado tanto en alturas de pico como en áreas de pico va de 0 a 0,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Los límites de detección encontrados fueron de $9,49 \cdot 10^{-6}$ A en el caso de las alturas y $2,95 \cdot 10^{-6}$ C en el caso de las áreas.

- Nanopartículas en suspensión:

Concentración ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-2,38 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$-1,39 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$7,09 \cdot 10^{-5}$	$8,48 \cdot 10^{-6}$
0,10	$-1,72 \cdot 10^{-5}$	$8,72 \cdot 10^{-7}$	$-2,12 \cdot 10^{-5}$	$9,22 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-5}$
0,20	$-2,79 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-6}$	$-2,47 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-7}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-5}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-5}$
0,30	$-2,93 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$-2,69 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$5,69 \cdot 10^{-5}$
0,40	$-1,46 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$-2,10 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$9,20 \cdot 10^{-5}$	$4,46 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$8,28 \cdot 10^{-5}$
0,50	$-2,08 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$-2,22 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$6, \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$5,20 \cdot 10^{-5}$
0,60	$-2,19 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	$-5,07 \cdot 10^{-5}$	$3,32 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$4,89 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$8,84 \cdot 10^{-5}$
0,70	$-1,91 \cdot 10^{-5}$	$3,82 \cdot 10^{-6}$	$-2,19 \cdot 10^{-5}$	$3,79 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$6,09 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$8,22 \cdot 10^{-5}$

Tabla 4: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) con los sulfatos a distintas concentraciones de nanopartículas.

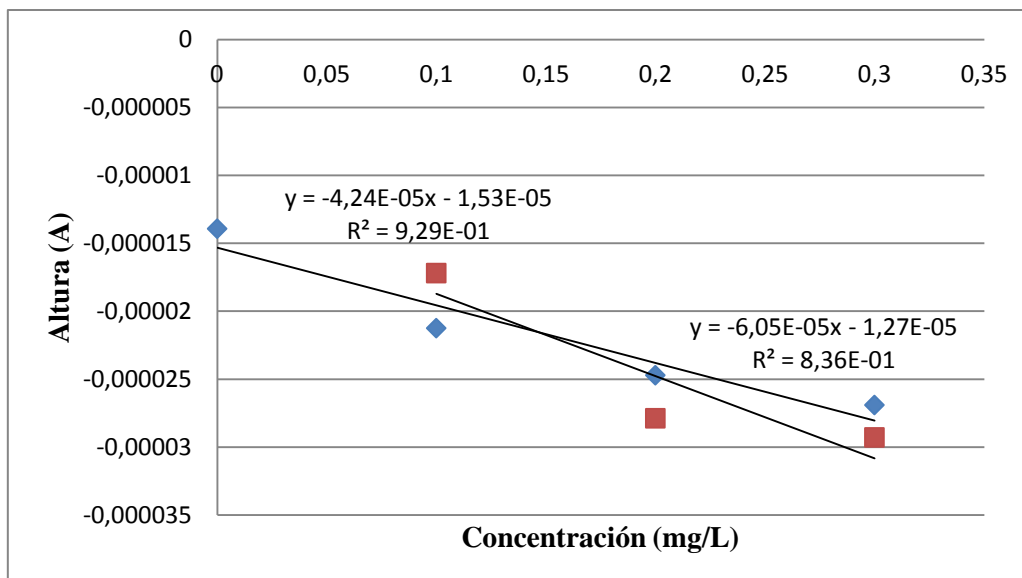


Figura 9: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas en suspensión. Cada medida es el resultado de tres valores.

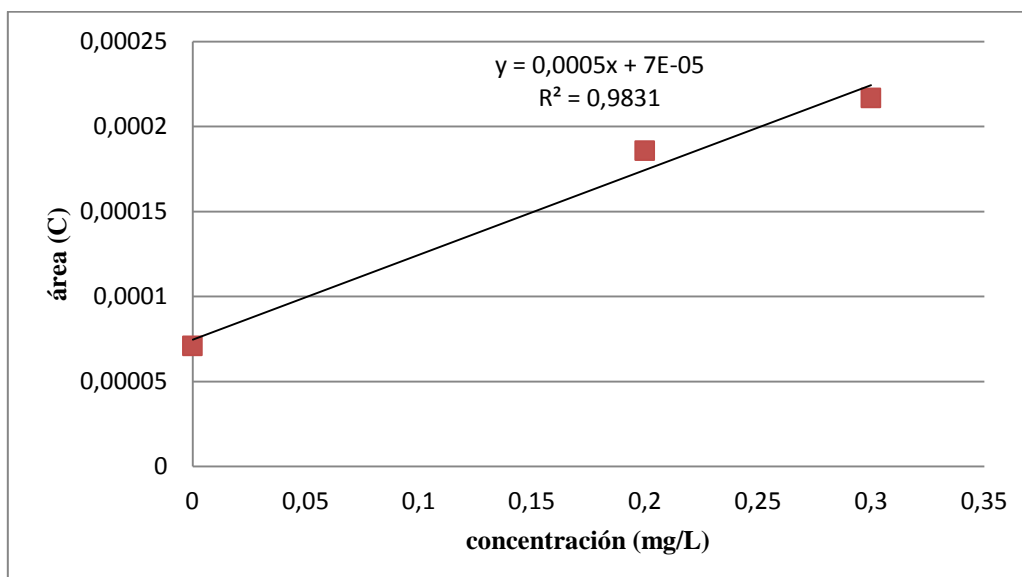


Figura 10: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas en suspensión. Cada medida es el resultado de tres valores.

En la figura 9 se observó una relación lineal entre la concentración de nanopartículas y la altura de pico para ambas réplicas, en cambio, en la figura 10 solamente se observó relación lineal en la segunda réplica realizada.

El rango lineal obtenido en altura de pico fue de 0 a 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ igual que el observado para las áreas de pico.

Los límites de detección encontrados fueron de $1.17\cdot 10^{-5}$ A en el caso de las alturas y $1.45\cdot 10^{-4}$ C en el caso de las áreas.

3.2.1.3 Influencia de los carbonatos.

Se prepararon diferentes suspensiones de nanopartículas de CeO_2 de distintas concentraciones que fueron de 0.1 a 0.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Estas nanopartículas se suspendieron en agua MilliQ con un 10% de HNO_3 0.1M y se les añadió Na_2CO_3 con una concentración de carbonatos de 352 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las suspensiones se sonicaron durante 3 minutos antes de ser utilizadas. Se realizaron 3 barridos seguido para cada una de las concentraciones.

Se realizaron dos réplicas de cada una de las modalidades.

- Resultados:

- *Nanopartículas depositadas sobre la superficie del electrodo:*

Concentración ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-5,42\cdot 10^{-5}$	$3,80\cdot 10^{-6}$	$-5,95\cdot 10^{-5}$	$1,80\cdot 10^{-5}$	$1,96\cdot 10^{-5}$	$3,78\cdot 10^{-7}$	$2,35\cdot 10^{-5}$	$5,22\cdot 10^{-6}$
0,1	$-6,30\cdot 10^{-5}$	$3,99\cdot 10^{-6}$	$-7,16\cdot 10^{-5}$	$5,64\cdot 10^{-6}$	$2,14\cdot 10^{-5}$	$1,99\cdot 10^{-6}$	$2,80\cdot 10^{-5}$	$1,19\cdot 10^{-6}$
0,2	$-6,52\cdot 10^{-5}$	$4,33\cdot 10^{-6}$	$-7,82\cdot 10^{-5}$	$5,64\cdot 10^{-6}$	$2,26\cdot 10^{-5}$	$2,42\cdot 10^{-6}$	$3,07\cdot 10^{-5}$	$1,16\cdot 10^{-6}$
0,3	$-6,12\cdot 10^{-5}$	$6,28\cdot 10^{-6}$	$-7,77\cdot 10^{-5}$	$4,03\cdot 10^{-6}$	$2,05\cdot 10^{-5}$	$3,74\cdot 10^{-6}$	$3,20\cdot 10^{-5}$	$1,39\cdot 10^{-6}$
0,4	$-6,95\cdot 10^{-5}$	$1,43\cdot 10^{-6}$	$-7,53\cdot 10^{-5}$	$2,54\cdot 10^{-6}$	$2,48\cdot 10^{-5}$	$1,91\cdot 10^{-7}$	$3,19\cdot 10^{-5}$	$1,05\cdot 10^{-6}$
0,5	$-2,48\cdot 10^{-5}$	$7,87\cdot 10^{-5}$	$-7,01\cdot 10^{-5}$	$1,10\cdot 10^{-5}$	$2,58\cdot 10^{-5}$	$3,22\cdot 10^{-6}$	$2,97\cdot 10^{-5}$	$4,68\cdot 10^{-6}$
0,6	$-7,53\cdot 10^{-5}$	$3,02\cdot 10^{-6}$	$-7,53\cdot 10^{-5}$	$5,06\cdot 10^{-6}$	$3,18\cdot 10^{-5}$	$5,51\cdot 10^{-7}$	$3,11\cdot 10^{-5}$	$1,74\cdot 10^{-6}$
0,7	$-8,17\cdot 10^{-5}$	$7,75\cdot 10^{-6}$	$-7,32\cdot 10^{-5}$	$4,37\cdot 10^{-6}$	$3,50\cdot 10^{-5}$	$2,78\cdot 10^{-6}$	$3,19\cdot 10^{-5}$	$7,20\cdot 10^{-7}$

Tabla 5: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) con los carbonatos a distintas concentraciones de nanopartículas.

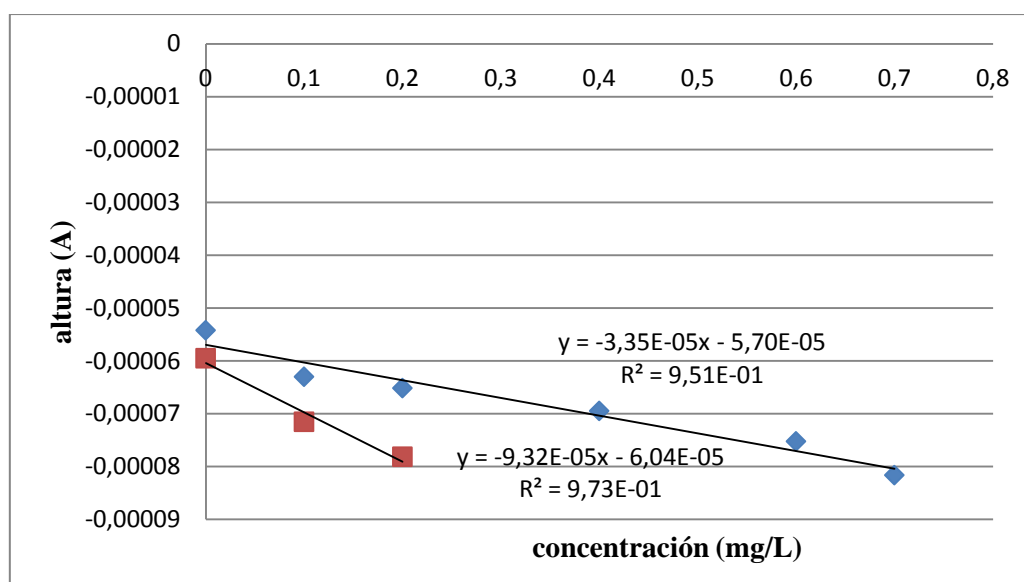


Figura 11: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

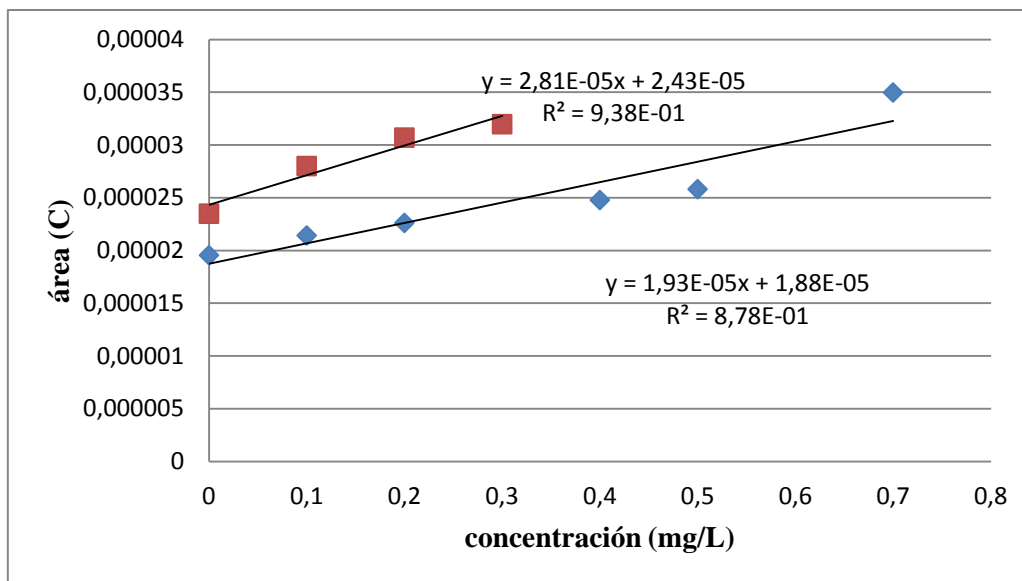


Figura 12: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

En las figuras 11 y 12 se observó que existe una relación lineal entre la concentración de nanopartículas con carbonatos y la señal obtenida.

El rango lineal obtenido en altura de pico fue de 0 a 0,7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ igual que el observado para las áreas de pico.

Los límites de detección encontrados fueron de $6,08\cdot 10^{-6}$ A en el caso de las alturas y $3,10\cdot 10^{-5}$ C en el caso de las áreas.

- *Nanopartículas en suspensión:*

Concentración ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-3,56\cdot 10^{-5}$	$1,78\cdot 10^{-6}$	$-3,79\cdot 10^{-5}$	$5,31\cdot 10^{-6}$	$2,77\cdot 10^{-4}$	$2,52\cdot 10^{-6}$	$2,94\cdot 10^{-4}$	$8,12\cdot 10^{-6}$
0,1	$-4,00\cdot 10^{-5}$	$2,60\cdot 10^{-6}$	$-4,39\cdot 10^{-5}$	$1,60\cdot 10^{-6}$	$3,43\cdot 10^{-4}$	$1,77\cdot 10^{-5}$	$3,49\cdot 10^{-4}$	$1,90\cdot 10^{-5}$
0,2	$-3,42\cdot 10^{-5}$	$6,24\cdot 10^{-7}$	$-4,24\cdot 10^{-5}$	$3,52\cdot 10^{-6}$	$2,40\cdot 10^{-4}$	$4,72\cdot 10^{-5}$	$3,05\cdot 10^{-4}$	$1,00\cdot 10^{-5}$
0,3	$-3,49\cdot 10^{-5}$	$2,40\cdot 10^{-6}$	$-3,56\cdot 10^{-5}$	$6,15\cdot 10^{-6}$	$2,63\cdot 10^{-4}$	$2,98\cdot 10^{-5}$	$1,89\cdot 10^{-4}$	$6,92\cdot 10^{-5}$
0,4	$-3,68\cdot 10^{-5}$	$1,73\cdot 10^{-6}$	$-2,97\cdot 10^{-5}$	$3,37\cdot 10^{-6}$	$2,74\cdot 10^{-4}$	$2,02\cdot 10^{-5}$	$2,61\cdot 10^{-4}$	$4,60\cdot 10^{-5}$
0,5	$-3,35\cdot 10^{-5}$	$1,39\cdot 10^{-6}$	$-2,94\cdot 10^{-5}$	$1,43\cdot 10^{-6}$	$2,44\cdot 10^{-4}$	$2,44\cdot 10^{-5}$	$2,36\cdot 10^{-4}$	$1,78\cdot 10^{-5}$
0,6	$-3,55\cdot 10^{-5}$	$6,62\cdot 10^{-6}$	$-2,91\cdot 10^{-5}$	$1,28\cdot 10^{-6}$	$2,79\cdot 10^{-4}$	$9,37\cdot 10^{-5}$	$2,56\cdot 10^{-4}$	$6,83\cdot 10^{-5}$
0,7	$-4,03\cdot 10^{-5}$	$2,62\cdot 10^{-6}$	$-3,04\cdot 10^{-5}$	$2,45\cdot 10^{-6}$	$3,04\cdot 10^{-4}$	$2,48\cdot 10^{-5}$	$2,18\cdot 10^{-4}$	$2,77\cdot 10^{-5}$

Tabla 6: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) con los carbonatos a distintas concentraciones de nanopartículas.

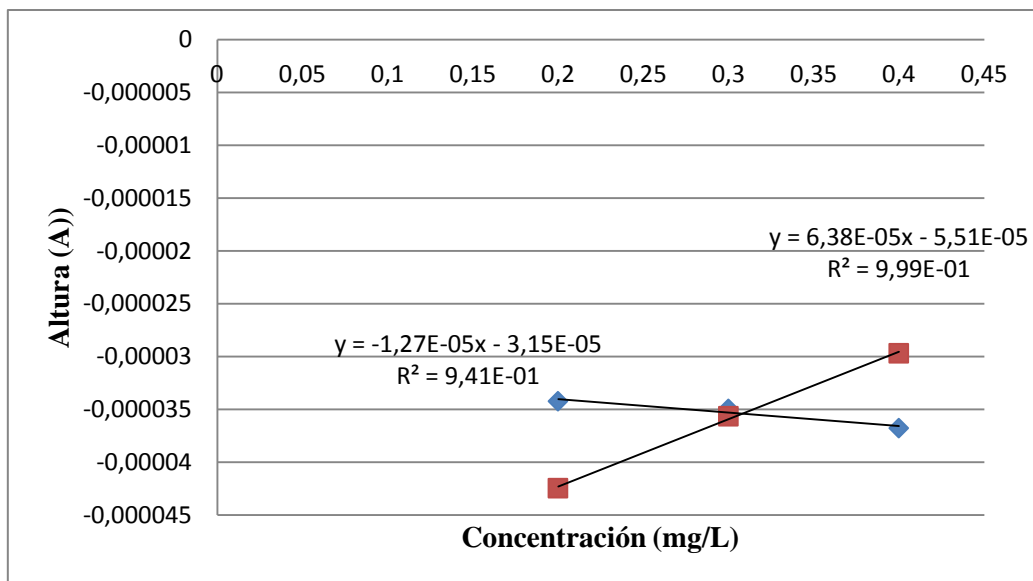


Figura 13: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas en suspensión. Cada medida es el resultado de tres valores.

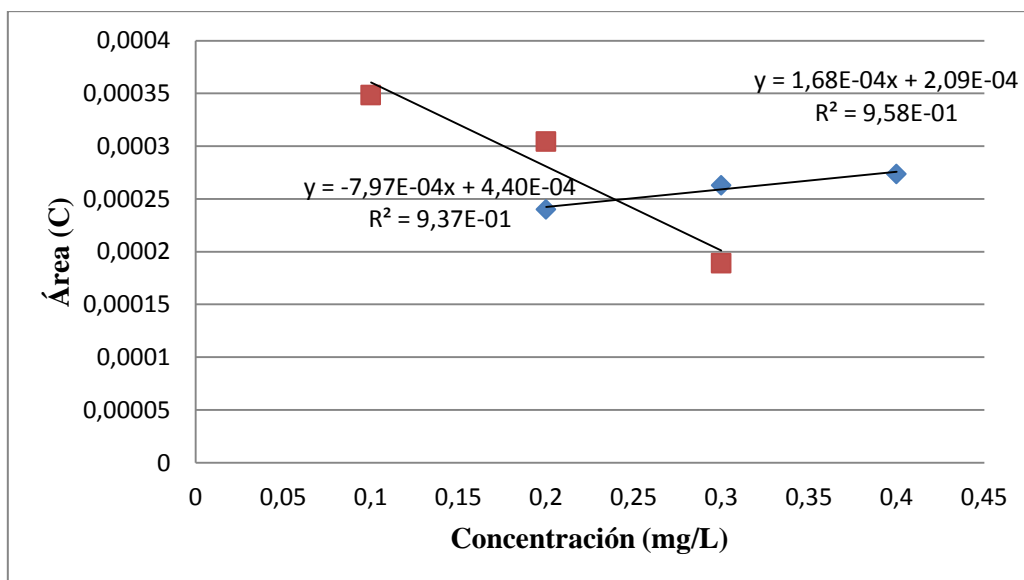


Figura 14: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas en suspensión. Cada medida es el resultado de tres valores.

Las figuras 13 y 14 muestran una relación lineal entre la concentración de nanopartículas y la señal obtenida, aunque se observó que existen diferencias significativas entre las señales obtenidas en las distintas réplicas.

En este caso los límites de detección no fueron calculados debido a las diferencias que se encontraron entre las distintas réplicas.

3.2.1.4 Influencia de la materia orgánica (ácido húmico).

Se prepararon diferentes suspensiones de nanopartículas de CeO_2 de distintas concentraciones que fueron de 0.1 a $0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Estas nanopartículas se suspendieron en agua MilliQ con un 10% de HNO_3 0.1M y se les añadió ác. Húmico con una concentración de $1,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las suspensiones se sonicaron durante 3 minutos antes de ser utilizadas. Se realizaron 3 barridos seguido para cada una de las concentraciones.

Se realizaron dos réplicas de cada una de las modalidades.

- Resultados:

- *Nanopartículas depositadas sobre la superficie del electrodo:*

Concentración ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-4,02\cdot 10^{-5}$	$9,66\cdot 10^{-6}$	$-5,56\cdot 10^{-5}$	$1,31\cdot 10^{-5}$	$1,56\cdot 10^{-5}$	$2,22\cdot 10^{-6}$	$2,06\cdot 10^{-5}$	$2,53\cdot 10^{-6}$
0,1	$-4,72\cdot 10^{-5}$	$5,41\cdot 10^{-7}$	$-6,13\cdot 10^{-5}$	$1,85\cdot 10^{-6}$	$1,72\cdot 10^{-5}$	$1,56\cdot 10^{-6}$	$7,43\cdot 10^{-6}$	$2,53\cdot 10^{-5}$
0,2	$-4,79\text{E}\cdot 10^{-5}$	$2,10\cdot 10^{-6}$	$-6,32\cdot 10^{-5}$	$1,73\cdot 10^{-6}$	$1,69\cdot 10^{-5}$	$1,63\cdot 10^{-6}$	$2,18\cdot 10^{-5}$	$3,96\cdot 10^{-6}$
0,3	$-5,28\cdot 10^{-5}$	$6,98\cdot 10^{-6}$	$-6,22\cdot 10^{-5}$	$4,68\cdot 10^{-6}$	$1,87\cdot 10^{-5}$	$3,23\cdot 10^{-6}$	$2,11\cdot 10^{-5}$	$4,41\cdot 10^{-6}$
0,4	$-5,05\cdot 10^{-5}$	$4,76\cdot 10^{-6}$	$-6,47\cdot 10^{-5}$	$3,61\cdot 10^{-6}$	$1,83\cdot 10^{-5}$	$3,85\cdot 10^{-6}$	$2,18\cdot 10^{-5}$	$3,29\cdot 10^{-6}$
0,5	$-5,36\cdot 10^{-5}$	$3,44\cdot 10^{-6}$	$-6,70\cdot 10^{-5}$	$4,03\cdot 10^{-6}$	$1,95\cdot 10^{-5}$	$2,24\cdot 10^{-6}$	$2,41\cdot 10^{-5}$	$4,27\cdot 10^{-6}$
0,6	$-5,09\text{E}\cdot 10^{-5}$	$2,24\cdot 10^{-6}$	$-5,50\cdot 10^{-5}$	$1,78\cdot 10^{-5}$	$1,74\cdot 10^{-5}$	$2,53\cdot 10^{-6}$	$2,02\cdot 10^{-5}$	$2,80\cdot 10^{-6}$
0,7	$-5,28\text{E}\cdot 10^{-5}$	$7,29\cdot 10^{-7}$	$-6,78\cdot 10^{-5}$	$2,65\cdot 10^{-6}$	$1,87\cdot 10^{-5}$	$2,54\cdot 10^{-6}$	$2,32\cdot 10^{-5}$	$8,40\cdot 10^{-7}$

Tabla 7: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) con ácido húmico a distintas concentraciones de nanopartículas.

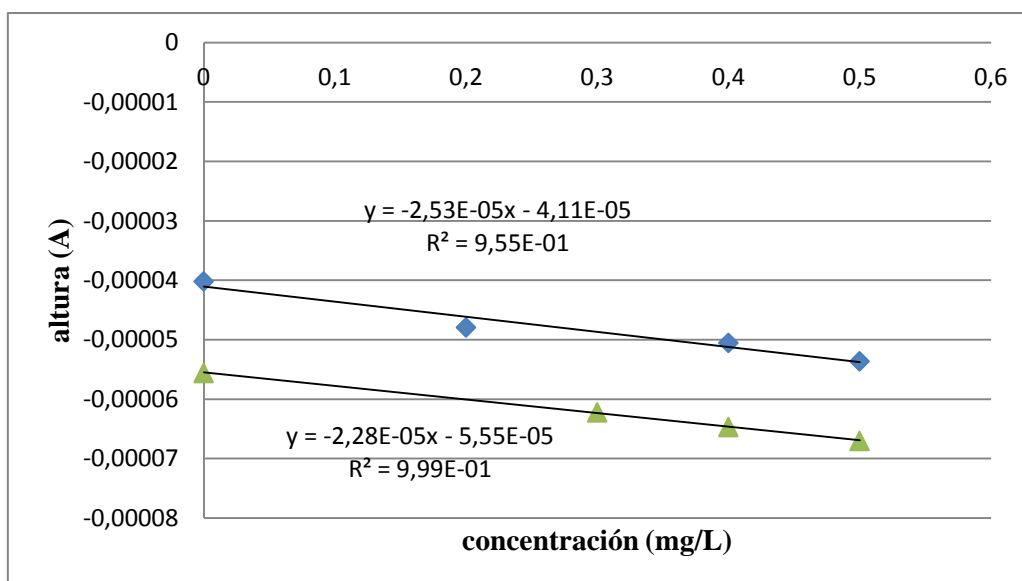


Figura 15: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

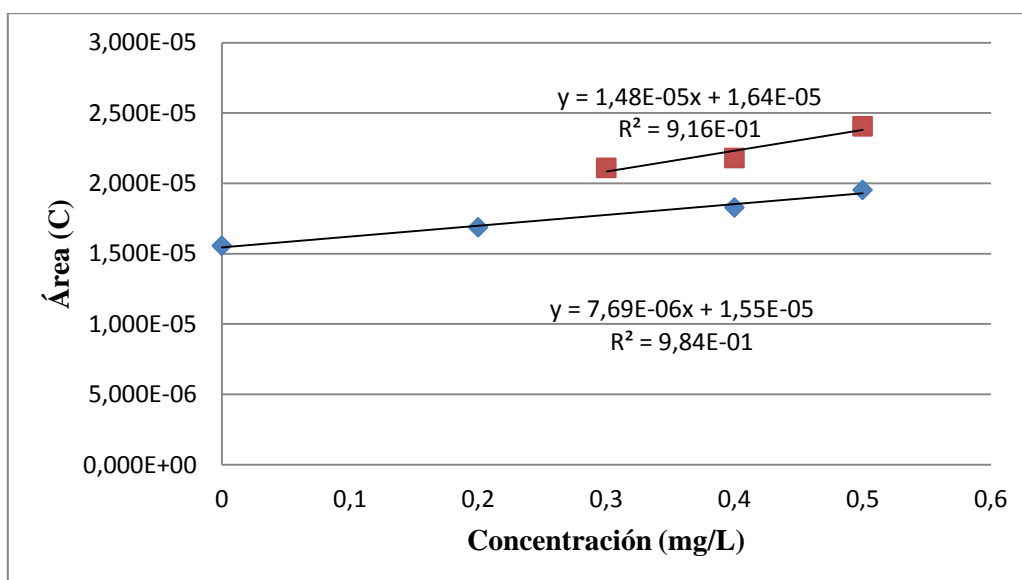


Figura 16: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

En las figuras 15 y 16 se observó que existe una relación lineal entre la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo y la señal obtenida, además en la figura 15 se puede observar que la pendiente de las rectas para ambas réplicas es similar.

El rango lineal en el caso de las alturas de pico va de 0 a 0,5 mg·L⁻¹ y en el caso de las áreas también.

Los límites de detección encontrados fueron de $1.50 \cdot 10^{-5}$ A en el caso de las alturas y $1.26 \cdot 10^{-5}$ C en el caso de las áreas.

- Nanopartículas en suspensión:

Concentración (mg·L ⁻¹)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-2,86 \cdot 10^{-5}$	$9,50 \cdot 10^{-7}$	$-3,10 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$
0,1	$-3,19 \cdot 10^{-5}$	$6,46 \cdot 10^{-7}$	$-3,88 \cdot 10^{-5}$	$3,76 \cdot 10^{-6}$	$8,61 \cdot 10^{-5}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$3,76 \cdot 10^{-5}$
0,2	$-2,89 \cdot 10^{-5}$	$4,76 \cdot 10^{-7}$	$-3,74 \cdot 10^{-5}$	$5,47 \cdot 10^{-7}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$5,27 \cdot 10^{-5}$
0,3	$-3,16 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$	$-3,84 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$
0,4	$-3,10 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$-3,99 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-5}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$	$8,64 \cdot 10^{-6}$
0,5	$-3,05 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$-4,04 \cdot 10^{-5}$	$5,12 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$5,54 \cdot 10^{-5}$
0,6	$-3,32 \cdot 10^{-5}$	$7,77 \cdot 10^{-7}$	$-4,11 \cdot 10^{-5}$	$5,39 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$
0,7	$-3,33 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$-4,30 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$

Tabla 8: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) con ácido húmico a distintas concentraciones de nanopartículas.

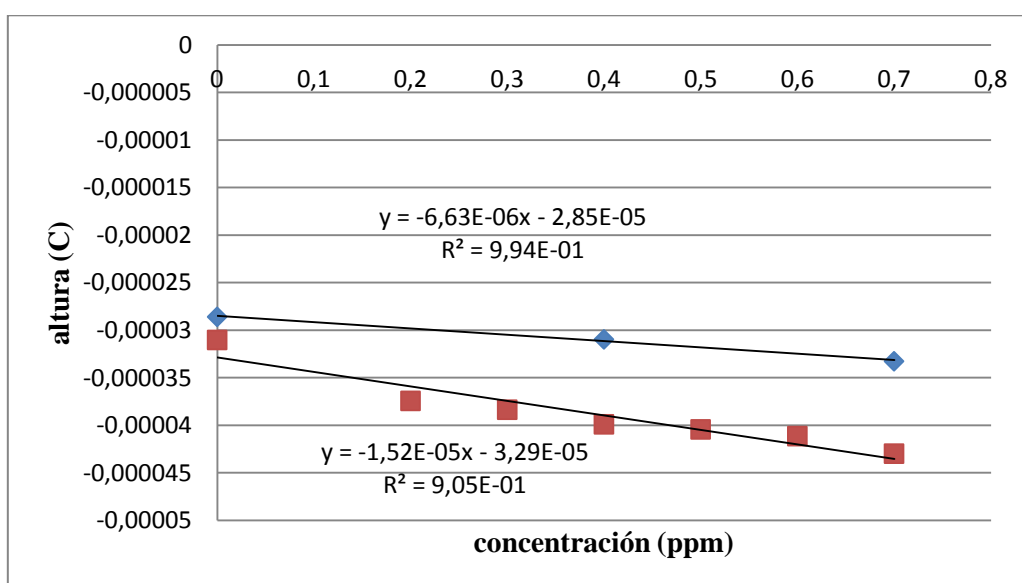


Figura 17: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas en suspensión. Cada medida es el resultado de tres valores.

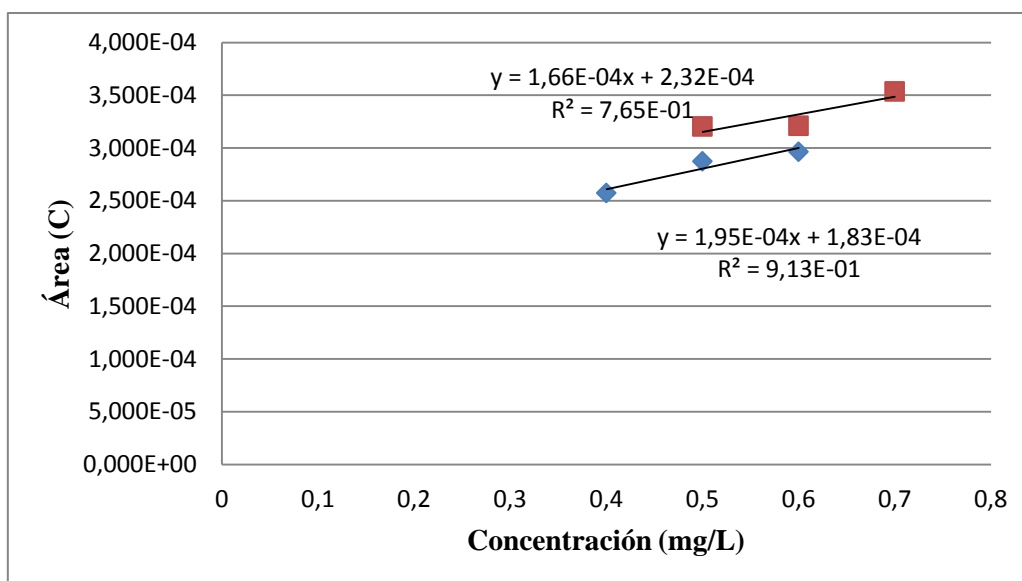


Figura 18: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

En las figuras 17 y 18 se observó que existe una relación lineal entre la concentración de nanopartículas en suspensión y la señal obtenida.

Los límites de detección en el caso de las alturas de pico van de 0 a 0,7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y en el caso de las áreas van de 0,4 a 0,7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Los límites de detección encontrados fueron de $8,27 \cdot 10^{-6}$ A en el caso de las alturas y $1,60 \cdot 10^{-4}$ C en el caso de las áreas.

3.2.1.5. Comparativa de iones de la disolución, nanopartículas fijadas en la superficie o en suspensión

Comparando las pendientes de las rectas de calibración obtenidas con los distintos iones se puede obtener información sobre la interacción de los iones en concentraciones similares a las de una muestra natural, con las nanopartículas.

Ión	Pendiente (altura)	Pendiente (área)	LD (altura)	LD (Área)
Cloruro	$-1,93 \cdot 10^{-5}$	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-6}$
Sulfatos	$-1,70 \cdot 10^{-5}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$9,49 \cdot 10^{-6}$	$2,95 \cdot 10^{-6}$
Carbonatos	$-9,32 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-5}$	$6,08 \cdot 10^{-6}$	$3,10 \cdot 10^{-5}$
Mat. Orgánica	$-2,28 \cdot 10^{-5}$	$7,69 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$

Tabla 9: pendientes y límites de detección calculados para las nanopartículas fijadas en la superficie del electrodo.

En la tabla 9 se puede observar como la pendiente para las alturas de pico es similar para cloruros, sulfatos y materia orgánica. Los carbonatos dan lugar a una pendiente mayor que en los otros iones. Para el caso de la pendiente en área de pico sí se encuentran mayores diferencias entre los valores obtenidos para los distintos iones estudiados. Los límites de detección en altura muestran que existen diferencias en la materia orgánica con respecto al resto de iones y en área hay diferencias significativas entre cloruros/sulfatos y carbonatos/Mat. Orgánica.

Ión	Pendiente (altura)	Pendiente (área)	LD (altura)	LD (Área)
Cloruro	$-1,93 \cdot 10^{-5}$	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-6}$
Sulfatos	$-4,24 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$
Carbonatos	$-1,27 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	-	-
Mat. Orgánica	$-6,63 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$8,27 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$

Tabla 10: pendientes y límites de detección calculados para las nanopartículas en suspensión.

La tabla 10 muestra una diferencia entre la pendiente calculada para las alturas de la señal cuando hay en el medio materia orgánica con respecto al resto de los iones, para el caso de las pendientes en áreas la diferencia se encuentra cuando existen cloruros en el medio.

En ambos casos se observa que el área de pico se ve más afectada por el tipo de ión que la altura, ya que la forma del pico, anchura y altura, se ve afectada por el ion, como puede observarse en las figuras 1 y 2. También es notorio que cuando las nanopartículas están fijadas a la superficie del electrodo (figura 1) la influencia está más diferenciada que cuando se encuentran en suspensión (figura 2). En este caso los voltagramas de las suspensiones con sulfatos, carbonatos y materia orgánica son coincidentes, diferenciándose claramente del voltograma correspondiente a una suspensión con cloruros, de pico más estrecho y menor intensidad.

Para el estudio de detección de nanopartículas de óxido de cerio (IV) en agua, se utilizó la modalidad de nanopartículas fijadas en la superficie del electrodo ya que la relación lineal concentración –altura era más amplia y de mejor linealidad.

3.2.2 DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CeO₂ EN AGUA MILLIQ.

Se realizaron voltametrías cíclicas con el fin de detectar nanopartículas de CeO₂ en agua MilliQ. Se utilizaron dos tipos de nanopartículas: de 10nm de diámetro y de 30nm de diámetro.

Se prepararon suspensiones de nanopartículas de 0.1 a 0.7 mg·L⁻¹ en agua MilliQ con un 10% de HNO₃ 0.1M y fueron sonicadas durante 3 minutos antes de ser utilizadas.

Se pusieron 3 µL de nanopartículas suspendidas en el tipo de agua que se esté estudiando, sobre el electrodo de trabajo y se secaron con una corriente de nitrógeno gas. Una vez seco se trasladó el electrodo a la celda electroquímica cuyo electrolito soporte (HNO₃ 1M) había sido desoxigenado con nitrógeno (5 minutos) y se obtuvieron los voltagramas. Se realizaron 3 barridos seguido para cada una de las concentraciones.

Los potenciales utilizados fueron: potencial inicial 1V; potencial del primer vértice -1V; potencial del segundo vértice 1,9V. La velocidad de barrido utilizada fue de 50mV/s. Electrodo de trabajo GC y electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Se realizaron dos réplicas.

- Resultados:

- *Nanopartículas de 10nm:*

Concentración (mg·L ⁻¹)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	no se observó pico		$-1,13 \cdot 10^{-5}$	$8,26 \cdot 10^{-6}$	no se observó pico		$3,34 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-6}$
0,1	$-2,49 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$-8,28 \cdot 10^{-6}$	$3,37 \cdot 10^{-6}$	$9,10 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$
0,2	$-1,13 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$-1,21 \cdot 10^{-5}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$4,27 \cdot 10^{-6}$	$6,24 \cdot 10^{-7}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$	$7,56 \cdot 10^{-7}$
0,3	$-1,15 \cdot 10^{-5}$	$3,39 \cdot 10^{-6}$	$-9,96 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$4,59 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^{-7}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$8,65 \cdot 10^{-7}$
0,4	$-9,96 \cdot 10^{-6}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$	$-8,80 \cdot 10^{-6}$	$3,85 \cdot 10^{-6}$	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$
0,5	$-3,11 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$-1,33 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$3,90 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$9,63 \cdot 10^{-7}$
0,6	$-9,85 \cdot 10^{-6}$	$5,10 \cdot 10^{-6}$	$-2,09 \cdot 10^{-6}$	$8,31 \cdot 10^{-6}$	$3,74 \cdot 10^{-6}$	$2,11 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$7,42 \cdot 10^{-7}$
0,7	$-1,18 \cdot 10^{-5}$	$2,62 \cdot 10^{-6}$	$-1,02 \cdot 10^{-5}$	$4,18 \cdot 10^{-7}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$	$7,40 \cdot 10^{-7}$	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$

Tabla 11: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) de las nanopartículas de CeO₂ de 10nm de diámetro en agua MilliQ.

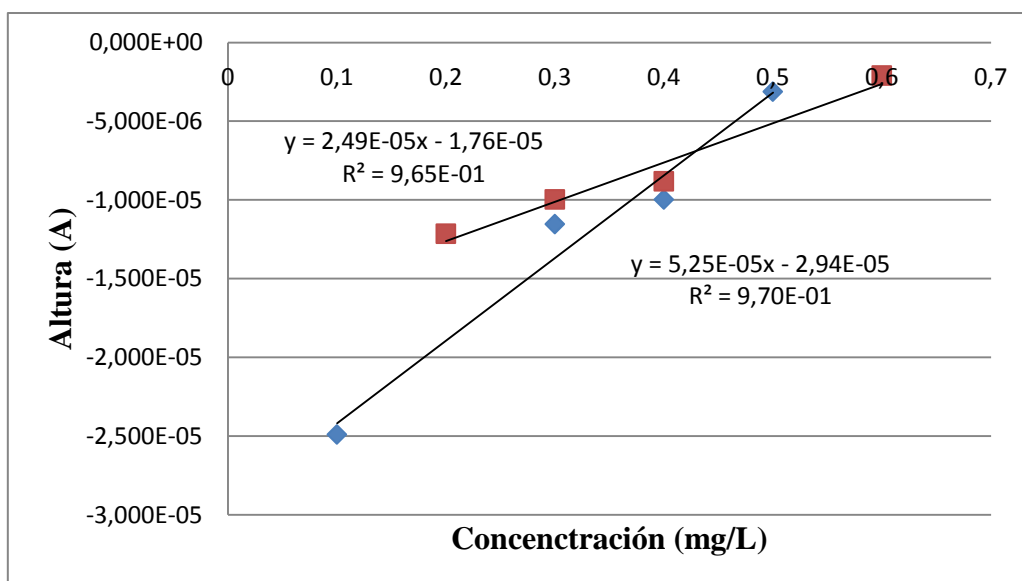


Figura 19: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

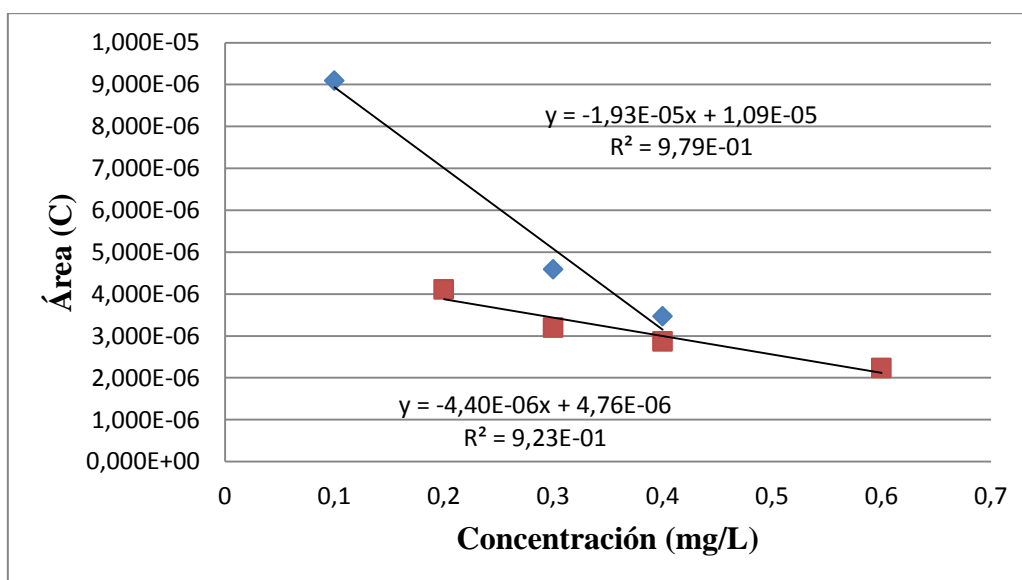


Figura 20: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

En las figuras 19 y 20 se observa una relación lineal entre las concentraciones y las señales obtenidas para las nanopartículas de 10nm de diámetro en ambas réplicas.

El rango lineal va de 0,1 a 0,6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ tanto para alturas de pico como para áreas.

Los límites de detección encontrados fueron de $1,31 \cdot 10^{-5}$ A en el caso de las alturas y $3,43 \cdot 10^{-6}$ C en el caso de las áreas.

- *Nanopartículas de 30nm:*

En este caso no se encontró ningún tipo de señal de las nanopartículas, es decir no producen oxidación del material del electrodo, por lo que no se pueden detectar. La inercia química ya ha sido descrita para nanopartículas de tamaño mayor de 20 nm que no reaccionan con agua oxigenada [25].

3.2.3 DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 EN AGUA MINERAL NATURAL.

A continuación se realizaron voltametrías cíclicas con el fin de detectar nanopartículas de CeO_2 en agua mineral natural. Se utilizaron dos tipos de nanopartículas: de 10nm de diámetro y de 30nm de diámetro.

Se prepararon suspensiones de nanopartículas de 0.1 a 0.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en agua mineral natural (1,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloruros, 12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfatos, 200,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carbonatos y 193 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de mat. Orgánica) con un 10% de HNO_3 0.1M y fueron sonicadas durante 3 minutos antes de ser utilizadas.

El procedimiento de trabajo fue el mismo que en el caso anterior.

Se realizaron dos réplicas de cada uno de los tamaños de nanopartículas.

- Resultados:

- *Nanopartículas de 10nm:*

Concentración ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	no pico		$-1,06\cdot 10^{-5}$	$5,31\cdot 10^{-6}$	no pico		$4,43\cdot 10^{-6}$	$2,28\cdot 10^{-6}$
0,1	$-3,99\cdot 10^{-6}$	$2,14\cdot 10^{-6}$	$-8,86\cdot 10^{-6}$	$3,71\cdot 10^{-6}$	$9,60\cdot 10^{-7}$	$6,26\cdot 10^{-7}$	$3,36\cdot 10^{-6}$	$1,60\cdot 10^{-6}$
0,2	$-5,84\cdot 10^{-6}$	$2,08\cdot 10^{-6}$	$-9,41\cdot 10^{-6}$	$3,18\cdot 10^{-6}$	$1,62\cdot 10^{-6}$	$6,15\cdot 10^{-7}$	$3,82\cdot 10^{-6}$	$1,92\cdot 10^{-6}$
0,3	$-7,35\cdot 10^{-6}$	$6,53\cdot 10^{-6}$	$-9,89\cdot 10^{-6}$	$2,85\cdot 10^{-6}$	$2,17\cdot 10^{-6}$	$2,44\cdot 10^{-6}$	$4,05\cdot 10^{-6}$	$1,89\cdot 10^{-6}$
0,4	$-7,60\cdot 10^{-6}$	$2,98\cdot 10^{-6}$	$-9,95\cdot 10^{-6}$	$2,89\cdot 10^{-6}$	$1,94\cdot 10^{-6}$	$8,78\cdot 10^{-7}$	$4,51\cdot 10^{-6}$	$2,06\cdot 10^{-6}$
0,5	$-8,71\cdot 10^{-6}$	$2,87\cdot 10^{-6}$	$-1,04\cdot 10^{-5}$	$2,50\cdot 10^{-6}$	$2,48\cdot 10^{-6}$	$8,81\cdot 10^{-7}$	$4,71\cdot 10^{-6}$	$1,98\cdot 10^{-6}$
0,6	$-8,51\cdot 10^{-6}$	$3,69\cdot 10^{-6}$	$-4,08\cdot 10^{-6}$	$9,83\cdot 10^{-6}$	$2,28\cdot 10^{-6}$	$1,14\cdot 10^{-6}$	$3,77\cdot 10^{-6}$	$1,23\cdot 10^{-6}$
0,7	$-8,69\cdot 10^{-6}$	$2,45\cdot 10^{-6}$	$-9,26\cdot 10^{-6}$	$1,60\cdot 10^{-6}$	$2,36\cdot 10^{-6}$	$7,77\cdot 10^{-7}$	$4,29\cdot 10^{-6}$	$1,35\cdot 10^{-6}$

Tabla 12: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) de las nanopartículas de CeO_2 de 10nm de diámetro en agua mineral natural.

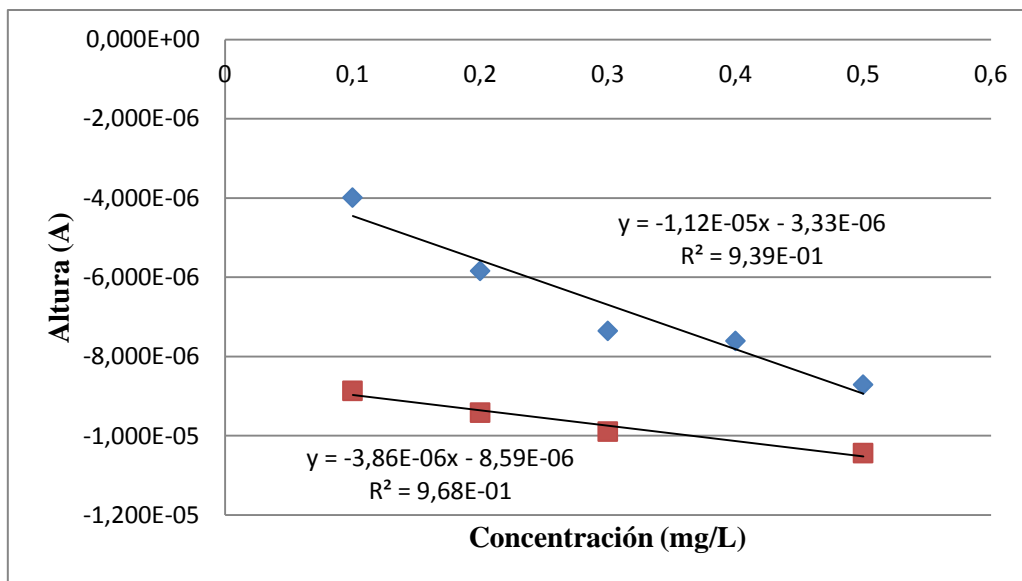


Figura 21: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

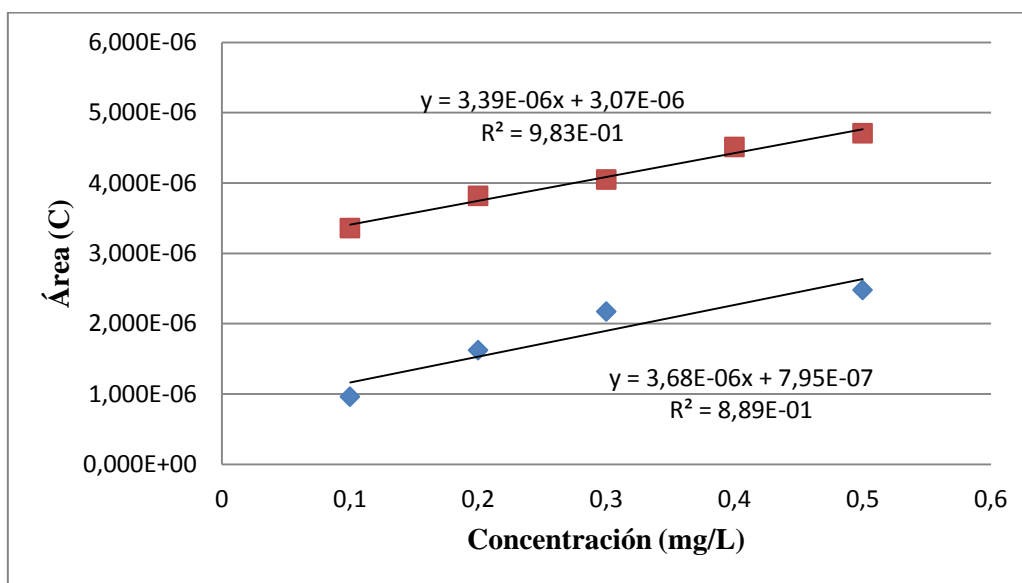


Figura 22: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

En las figuras 21 y 22 se observa una relación lineal entre las concentraciones y las señales obtenidas para las nanopartículas de 10nm de diámetro en ambas réplicas.

El rango lineal va de 0,1 a 0,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ tanto para alturas de pico como para áreas.

Los límites de detección encontrados fueron de $1,08 \cdot 10^{-5}$ A en el caso de las alturas y $4,26 \cdot 10^{-6}$ C en el caso de las áreas.

- Nanopartículas de 30nm:

En este caso la inercia química a reaccionar oxidando la superficie del electrodo fue menor debido a la presencia de iones que como se vio en el apartado 3.2.1, afectan a su capacidad de interaccionar con el soporte carbonáceo del electrodo.

Concentración (mg·L ⁻¹)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-1,02 \cdot 10^{-5}$	$5,40 \cdot 10^{-7}$	$-1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-7}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$	$4,03 \cdot 10^{-7}$
0,1	$-6,81 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$-2,89 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$2,13 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$8,65 \cdot 10^{-7}$
0,2	$-5,06 \cdot 10^{-6}$	$6,23 \cdot 10^{-7}$	$-2,82 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$3,95 \cdot 10^{-7}$	$9,06 \cdot 10^{-7}$	$3,55 \cdot 10^{-7}$
0,3	$-4,55 \cdot 10^{-6}$	$6,30 \cdot 10^{-7}$	$-2,71 \cdot 10^{-6}$	$5,96 \cdot 10^{-7}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$6,39 \cdot 10^{-7}$	$8,64 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-7}$
0,4	$-3,41 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$-3,12 \cdot 10^{-6}$	$7,73 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	$9,79 \cdot 10^{-7}$	$2,99 \cdot 10^{-7}$
0,5	$-3,79 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-7}$	$-2,84 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$7,14 \cdot 10^{-7}$	$4,17 \cdot 10^{-7}$
0,6	$-3,15 \cdot 10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^{-7}$	$-3,06 \cdot 10^{-6}$	$6,27 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$5,22 \cdot 10^{-7}$	$8,49 \cdot 10^{-7}$	$1,99 \cdot 10^{-7}$
0,7	$-4,05 \cdot 10^{-6}$	$8,94 \cdot 10^{-7}$	$-3,51 \cdot 10^{-6}$	$7,61 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$4,59 \cdot 10^{-7}$

Tabla 93: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) de las nanopartículas de CeO₂ de 30nm de diámetro en agua mineral natural.

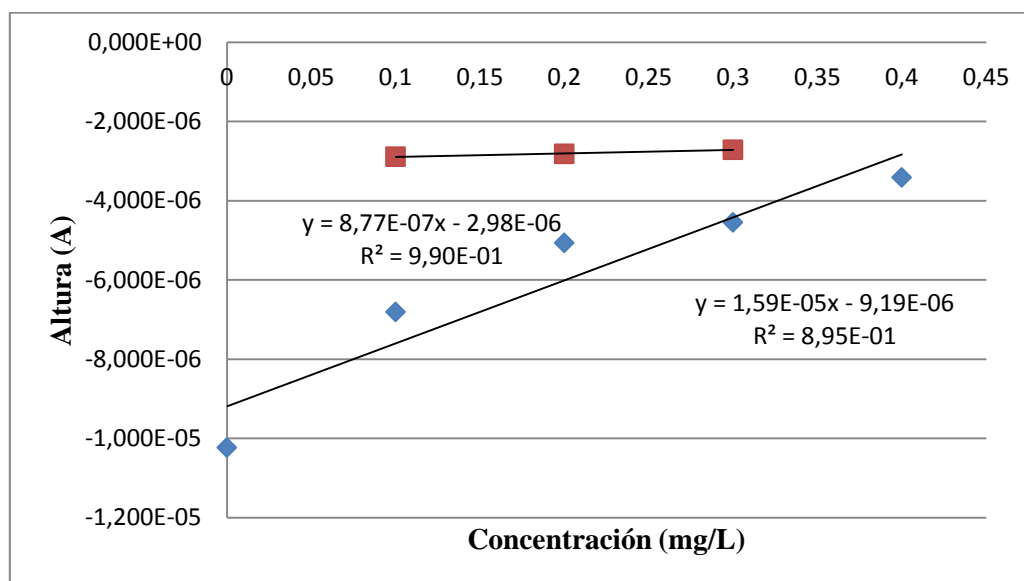


Figura 23: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

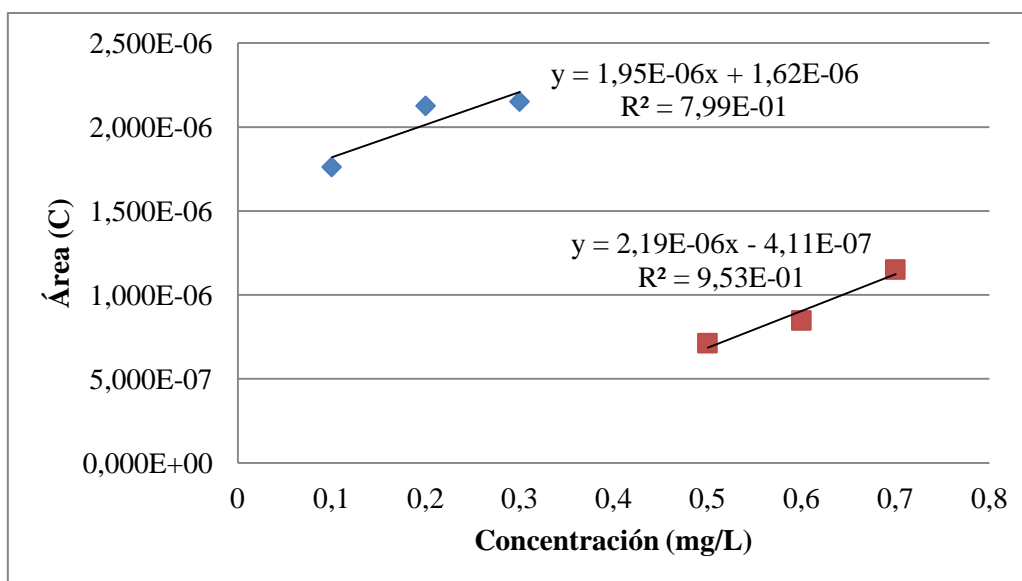


Figura 24: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

En las figuras 23 y 24 se observa una relación lineal entre las concentraciones y las señales obtenidas para las nanopartículas de 30nm de diámetro en ambas réplicas.

El rango lineal va de 0 a 0,4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para alturas de pico y de 0,1 a 0,7 para áreas de pico.

Los límites de detección encontrados fueron de $2,65\cdot 10^{-6}$ A en el caso de las alturas y $1,29\cdot 10^{-6}$ C en el caso de las áreas.

3.2.4 DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE CeO_2 EN AGUA DE BOCA SINTÉTICA.

A continuación se realizaron voltametrías cíclicas con el fin de detectar nanopartículas de CeO_2 en agua sintética. Se utilizaron dos tipos de nanopartículas: de 10nm de diámetro y de 30nm de diámetro.

Se prepararon suspensiones de nanopartículas de 0.1 a 0.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en agua sintética que contenía NaCl ($152\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na_2SO_4 ($209\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na_2CO_3 ($352\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y ácido húmico ($1,8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), se le añadió un 10% de HNO_3 0.1M y fueron sonicadas durante 3 minutos antes de ser utilizadas.

El procedimiento de trabajo fue el mismo que en los anteriores casos.

- Resultados:

- *Nanopartículas de 10nm:*

Concentración (mg·L ⁻¹)	Altura repl. 1 (A)	DSR altura 1	Altura repl. 2 (A)	DSR altura 2	Área repl. 1 (C)	DSR Área 1	Área repl. 2 (C)	DSR Área 2
0	$-5,41 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$-4,31 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$6,60 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	$9,91 \cdot 10^{-7}$
0,1	$-6,12 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$-6,09 \cdot 10^{-6}$	$9,02 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-7}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$	$6,01 \cdot 10^{-7}$
0,2	$-3,20 \cdot 10^{-6}$	$8,56 \cdot 10^{-6}$	$-6,51 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$	$7,31 \cdot 10^{-7}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$3,99 \cdot 10^{-7}$
0,3	$-7,04 \cdot 10^{-6}$	$4,36 \cdot 10^{-7}$	$-6,38 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$7,14 \cdot 10^{-7}$
0,4	$-8,10 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$-8,48 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$	$2,93 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$6,00 \cdot 10^{-7}$
0,5	$-8,24 \cdot 10^{-6}$	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$-7,24 \cdot 10^{-6}$	$7,97 \cdot 10^{-7}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$	$7,94 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$5,74 \cdot 10^{-7}$
0,6	$-8,71 \cdot 10^{-6}$	$6,17 \cdot 10^{-7}$	$-6,66 \cdot 10^{-6}$	$6,47 \cdot 10^{-7}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$3,03 \cdot 10^{-7}$
0,7	$-9,34 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$	$-7,22 \cdot 10^{-6}$	$7,93 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-7}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$	$2,46 \cdot 10^{-7}$

Tabla 14: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) de las nanopartículas de CeO₂ de 10nm de diámetro en agua sintética.

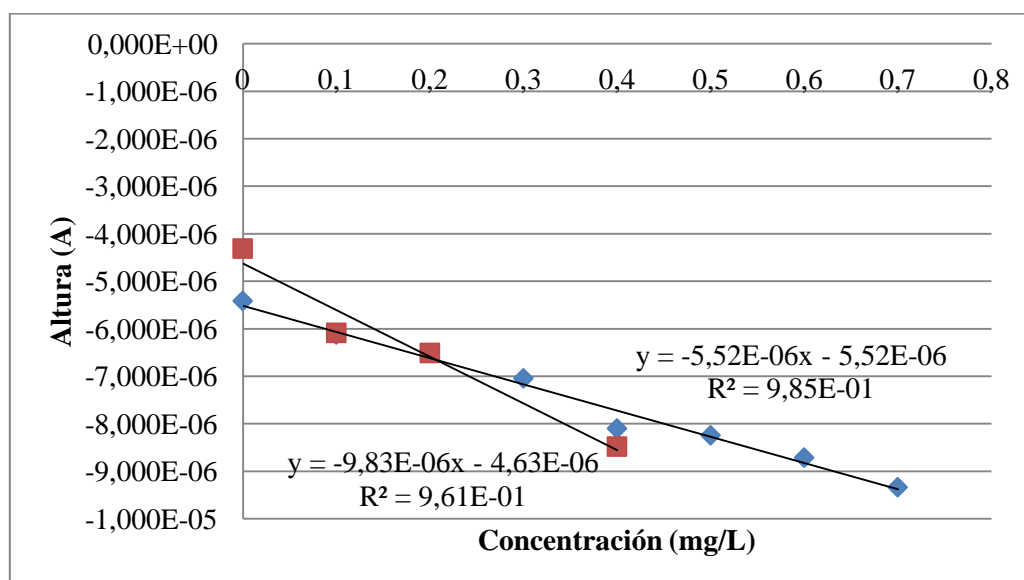


Figura 25: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

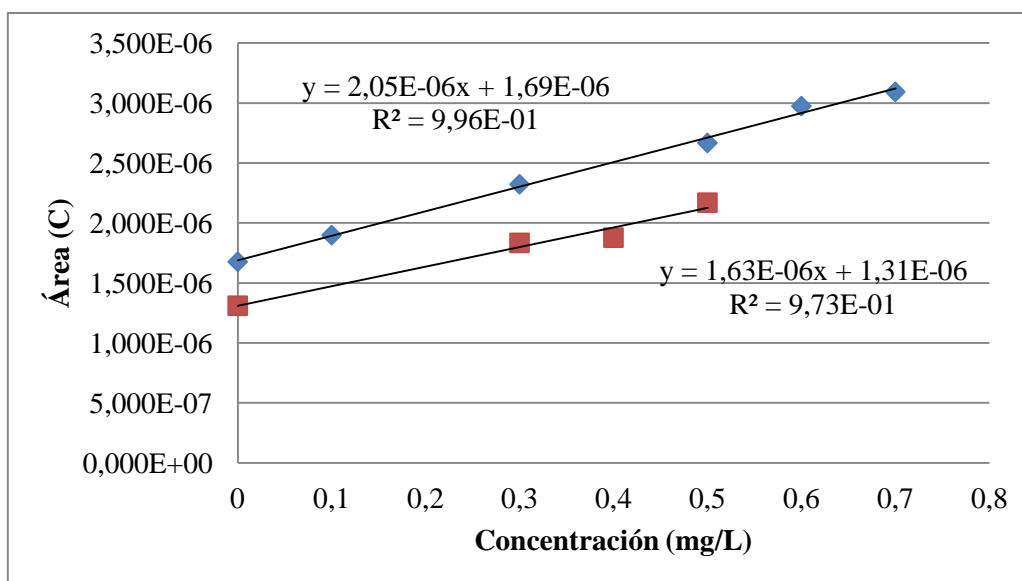


Figura 26: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

Como se observó en las figuras 25 y 26, la relación lineal que existe entre la concentración de nanopartículas y la señal obtenida es muy buena tanto para el caso de las alturas como para las áreas de pico.

El rango lineal encontrado fue de 0 a 0,7 mg·L⁻¹ en ambos casos.

Los límites de detección encontrados fueron de $1,56 \cdot 10^{-6}$ A en el caso de las alturas y $5,54 \cdot 10^{-7}$ C en el caso de las áreas.

- *Nanopartículas de 30nm:*

En este caso solamente se hizo una réplica de resultados.

Concentración (mg·L ⁻¹)	Altura (A)	DSR altura	Área (C)	DSR Área
0	$-7,55 \cdot 10^{-6}$	$3,75 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$
0,1	$-8,82 \cdot 10^{-6}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$2,95 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$
0,2	$-7,26 \cdot 10^{-6}$	$9,42 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$4,57 \cdot 10^{-7}$
0,3	$-7,37 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$5,13 \cdot 10^{-7}$
0,4	$-6,47 \cdot 10^{-6}$	$9,52 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$3,73 \cdot 10^{-7}$
0,5	$-5,25 \cdot 10^{-6}$	$6,29 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$1,94 \cdot 10^{-7}$
0,6	$-5,43 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$6,53 \cdot 10^{-7}$
0,7	$-5,04 \cdot 10^{-6}$	$2,76 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$	$8,64 \cdot 10^{-7}$

Tabla 15: Variación de la altura de pico (A) y del área de pico (C) de las nanopartículas de CeO₂ de 10nm de diámetro en agua sintética.

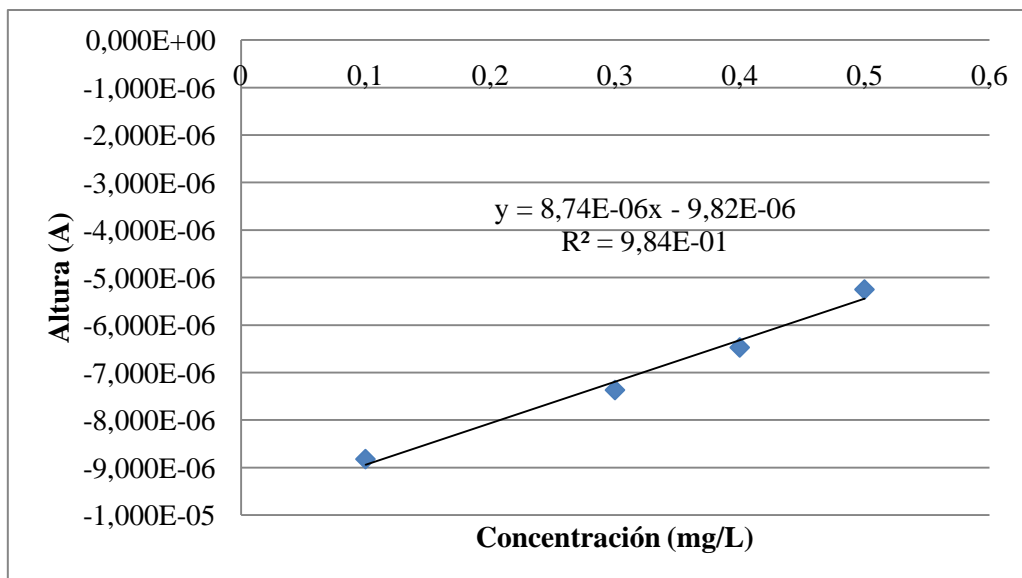


Figura 27: Relación entre la altura de pico (A) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

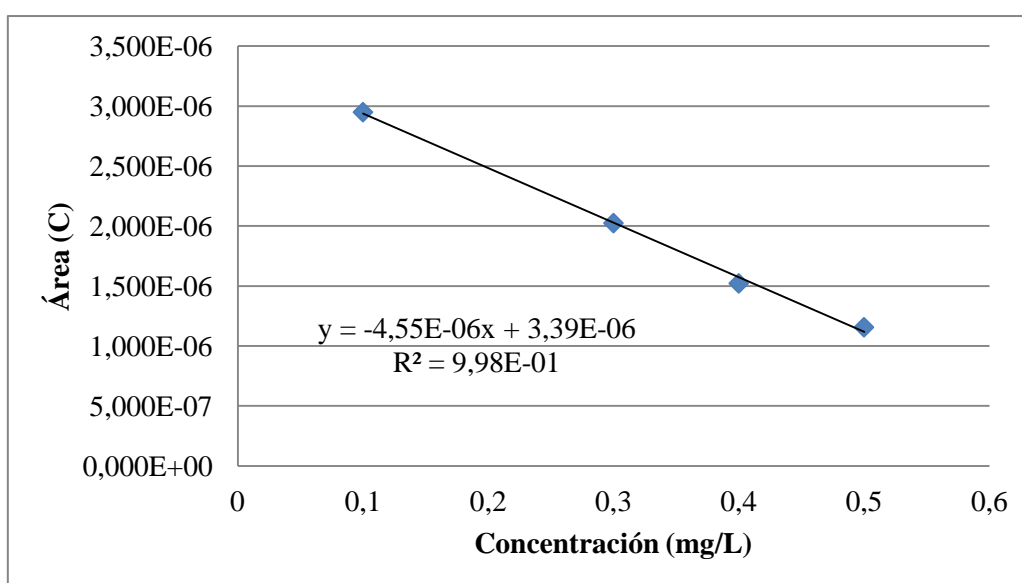


Figura 28: Relación entre el área de pico (C) y la concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del electrodo. Cada medida es el resultado de tres valores.

Como se pudo observar en las figuras 27 y 28 también se encontró una buena relación lineal entre la concentración de nanopartículas y las señales obtenidas, siendo los rangos lineales de 0,1 a 0,5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Los límites de detección encontrados fueron de $5,36 \cdot 10^{-6}$ A en el caso de las alturas y $2,24 \cdot 10^{-6}$ C en el caso de las áreas.

3.2.4.1 Comparación de resultados.

Tipo de agua	Pendiente (altura)	Pendiente (área)	LD (altura)	LD (área)
MilliQ	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$-1,93 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$3,43 \cdot 10^{-6}$
Mineral natural	$-3,86 \cdot 10^{-6}$	$3,39 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$4,26 \cdot 10^{-6}$
De boca sintética	$-5,52 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$5,54 \cdot 10^{-7}$

Tabla 16: pendientes y límites de detección calculados para las nanopartículas de 10nm en distintas aguas.

En la tabla 16 se observa una diferencia significativa en las pendientes calculadas tanto para alturas como para áreas de pico en el caso del agua milliQ. Para los límites de detección la diferencia observada se produce en el agua de boca sintética. La diferencia está ocasionada por los contenidos iónicos de las disoluciones.

Tipo de agua	Pendiente (altura)	Pendiente (área)	LD (altura)	LD (área)
MilliQ	-	-	-	-
Mineral natural	$1,59 \cdot 10^{-5}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$
De boca sintética	$8,74 \cdot 10^{-6}$	$-4,55 \cdot 10^{-6}$	$5,36 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$

Tabla 17: pendientes y límites de detección calculados para las nanopartículas de 30nm en distintas aguas.

La tabla 17 muestra gran diferencia entre las pendientes en áreas de pico.

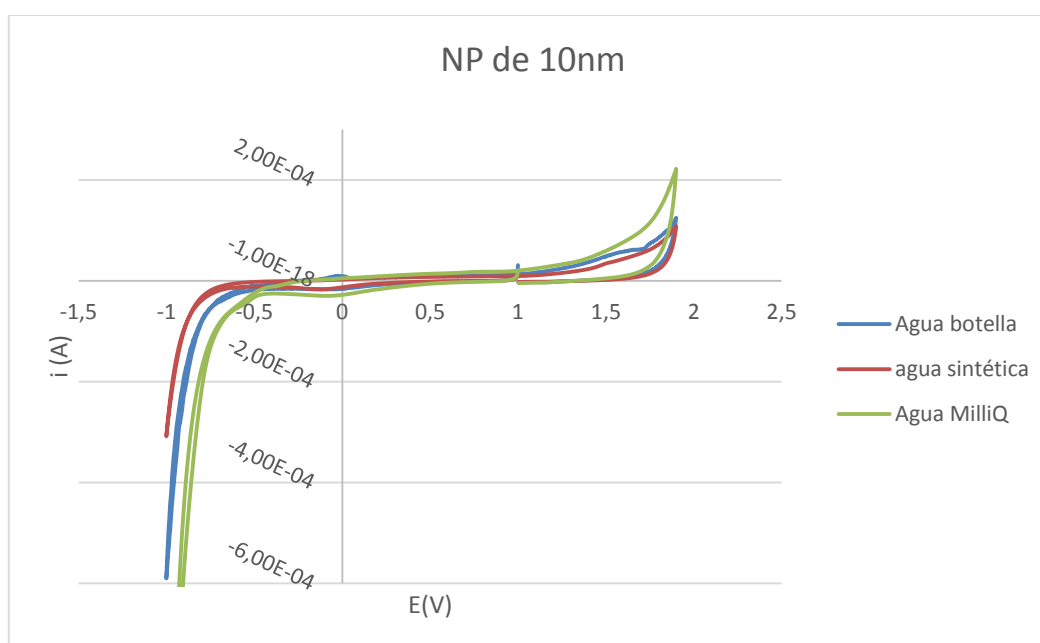


Figura 29: Voltagramas cíclicos obtenidos con distintas aguas. Se utilizó una concentración de NP (10nm) de 0.5 mg/L depositadas en la superficie del electrodo.

En la figura 29 se compran los voltagramas cíclicos de los tres tipos de aguas seleccionados con una misma concentración de nanopartículas de óxido de cerio fijada sobre la superficie del electrodo. Se puede observar que la que presenta una señal más diferente al resto es en la que se ha utilizado agua MilliQ, esto se debe a la escasa presencia de iones que contiene. También se observa que las pendientes dependen también del tamaño de la nanopartícula, ya que la reactividad de la misma está relacionada con el tamaño [25].

3.3 DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS MEDIANTE COLISIÓN DE PARTÍCULAS

La técnica de colisión de partículas está basada en la medición de la corriente Faradaica asociada a la reacción que tiene lugar en el electrodo cuando una nanopartícula choca con la superficie de un microelectrodo. Cada colisión se observa como una señal transitoria con una duración aproximada de milisegundos, si la nanopartícula no se adhiere al electrodo, se observa un pico cuya altura depende del tamaño de la nanopartícula.

La carga de cada impacto, Q , está relacionada con el número de átomos que forman la nanopartícula, N , mediante la carga electrónica según: $Q=eN$.

Puede realizarse una aproximación esférica para la nanopartícula (radio R) y se puede ver que la carga Q será:

$$Q = \frac{4\pi\rho FR^3}{3A_r}$$

Donde F es la constante de Faraday, ρ es la densidad de la nanopartícula (que se supone la del material a granel), y A_r la relación de masa atómica [26].

Para llevar a cabo la experiencia, se fabricó un microelectrodo de microfibra de carbono que se utilizó como electrodo de trabajo, el electrodo de referencia utilizado fue de Ag/AgCl y el auxiliar un hilo de Pt . La técnica electroanalítica utilizada fue cronoamperometría, con un tiempo de medida de 2 ms y un tiempo de experiencia de 10 s.

Para fabricar el microelectrodo de fibra de carbono se utilizó una fibra de $7\mu\text{m}$ de diámetro que se soldó con un pegamento conductor de plata a un hilo de plata de 0,25mm de diámetro.

Los cronoamperogramas obtenidos tenían que ser tratados con un filtro de transformada de Fourier para eliminar el ruido de origen eléctrico que aparece a frecuencias múltiplo de 50 Hz, en este caso 50 y 150 Hz. Una vez filtrada la señal, se integraron las señales observadas y se obtuvo el radio de la nanopartícula que colisionó con el electrodo.

Primero se procedió a evaluar el ruido, para ello se prepararon disoluciones de HCl 1M, donde se sumergieron los electrodos y se realizaron cronoamperogramas a distintos potenciales (de 0 a -0,5V) obteniendo los resultados de la tabla 18:

Potencial	LD	Radio NP (nm)
0	$3,90 \cdot 10^{-9}$	112,67
-0,1	$3,91 \cdot 10^{-9}$	102,80
-0,2	$3,37 \cdot 10^{-9}$	97,87
-0,3	$4,00 \cdot 10^{-9}$	103,33
-0,4	$3,97 \cdot 10^{-9}$	103,30
-0,5	$4,01 \cdot 10^{-9}$	103,47

Tabla 18: Límites de detección y radios mínimos detectables.

Como consecuencia de los resultados presentados en la tabla 18, se puede decir que no va a ser posible detectar nanopartículas menores de 100 nm de radio, por lo tanto las nanopartículas que se han usado en este estudio no darán lugar a choques que puedan ser observados. Sí que podrán observarse agregaciones de las mismas que tengan un radio mayor o igual a este valor.

Las causas de estos elevados valores hay que buscarlas en el diseño del electrodo fundamentalmente ya que con microelectrodos de disco, los valores que se encontraron fueron menores de 27 nm [27].

A continuación se prepararon suspensiones que contenían HCl 1M y nanopartículas de óxido de cerio (IV), se realizaron voltagramas a distintos potenciales (de 0 a -0,5V). En la tabla 19 se muestran algunos de los resultados obtenidos:

Potencial	Radio NP (nm)
-0,3	142,00
-0,4	411,6
-0,4	284,8
-0,5	187,90
-0,5	206,00

-0,5	225,60
-0,5	119,30
-0,5	176,3
-0,5	189,6
-0,5	164,1
-0,5	198,7
-0,5	185,3
-0,5	150,8

Tabla 19: Radio de NP calculado a partir de los choques detectados en los distintos voltogramas.

En la tabla 19 se observa que el número de impactos aumenta cuando disminuye el potencial aplicado, uno para $-0,3\text{V}$, dos para $-0,4\text{ V}$ y finalmente nueve para $-0,5\text{V}$.

Los radios medidos son mucho mayores que los radios nominales de las nanopartículas, esto es debido a los elevados límites de detección calculados anteriormente. Este hecho indica que los choques observados corresponden a agregaciones de las nanopartículas, por lo que esta técnica sería útil para detectar aglomeraciones/agregaciones en un medio en que se quisiesen utilizar para un determinado estudio.

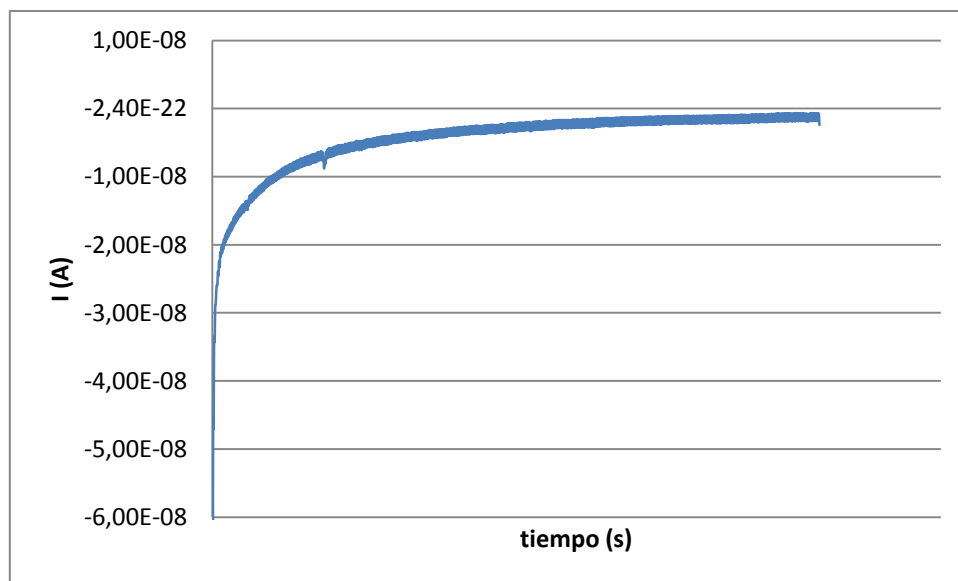


Figura 30: Cronoamperograma a $-0,3\text{V}$ de una suspensión de nanopartículas de 10nm .

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente trabajo pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. Es posible detectar electroquímicamente NP de óxido de Cerio (IV) basándose en la oxidación que producen sobre el grafito del electrodo de trabajo. El aumento de la intensidad del pico de reducción de los grupos funcionales de

oxidación del grafito es proporcional a la cantidad de nanopartículas. La posición, anchura y altura de este pico depende de los iones presentes en el medio

2. Del estudio de la influencia de los iones del medio en la detección de nanopartículas de CeO_2 , se puede concluir que para las nanopartículas fijadas en la superficie del electrodo los iones que afectan más a las señales obtenidas son los carbonatos y la materia orgánica, mientras que cuando están en suspensión, los iones que influyen mayoritariamente en la medida son los que provienen de la materia orgánica debido a su adsorción sobre la superficie de la nanopartícula lo que dificulta su interacción con el electrodo.
3. La detección de nanopartículas en distintas aguas muestra que la señal que se obtiene con las nanopartículas en agua MilliQ es diferente al resto de las aguas, esto es debido a la escasa presencia de iones en el medio. También se observa que el tamaño de la nanopartícula influye en la respuesta obtenida ya que las pendientes de las adiciones estándar para la misma muestra con distinto tamaño de nanopartícula son diferentes.
4. De la detección de nanopartículas mediante colisión de partículas se observa que:
 - No es posible detectar nanopartículas con un radio menor a 100nm debido al alto ruido de fondo, probablemente debido a la construcción del electrodo. El uso de otros adhesivos más conductores y mejorar el procedimiento de sellado de la punta de la micropipeta, ayudarían a mejorar estos límites.
 - El número de impactos que se producen aumenta cuando disminuye el potencial aplicado.
 - Al realizar la detección de nanopartículas de CeO_2 se observa que los radios medidos son mucho mayores que los radios nominales de las nanopartículas, lo que indica que existen aglomeraciones/agregaciones de las nanopartículas, por lo que esta técnica sería útil para detectar aglomeraciones/agregaciones.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Auffan, M. *et al.* Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nature Nanotechnology* **4**, 634-641, doi:10.1038/nnano.2009.242 (2009).
2. Ju-Nam, Y. & Lead, J. R. Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Science of the Total Environment* **400**, 396-414, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.06.042 (2008).
3. Jo, D. H., Kim, J. H., Lee, T. G. & Kim, J. H. Size, surface charge, and shape determine therapeutic effects of nanoparticles on brain and retinal diseases. *Nanomedicine: nanotechnology, biology, and medicine* **11**, 1603-1611, doi:10.1016/j.nano.2015.04.015 (2015).
4. Brigger, I., Dubernet, C. & Couvreur, P. Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis. *Advanced Drug Delivery Reviews* **54**, 631-651, doi:10.1016/s0169-409x(02)00044-3 (2002).
5. Panyam, J. & Labhasetwar, V. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. *Advanced Drug Delivery Reviews* **64**, 61-71, doi:10.1016/j.addr.2012.09.023 (2012).
6. Pankhurst, Q. A., Thanh, N. T. K., Jones, S. K. & Dobson, J. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D-Applied Physics* **42**, doi:10.1088/0022-3727/42/22/224001 (2009).
7. Sharma, R., Ragavan, K. V., Thakur, M. S. & Raghavarao, K. S. M. S. Recent advances in nanoparticle based aptasensors for food contaminants. *Biosensors & Bioelectronics* **74**, 612-627, doi:10.1016/j.bios.2015.07.017 (2015).
8. Zhang, Y. *et al.* Applications of hollow nanomaterials in environmental remediation and monitoring: A review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **9**, 770-783, doi:10.1007/s11783-015-0811-0 (2015).
9. Priya, K. K., Ramesh, M., Saravanan, M. & Ponpandian, N. Ecological risk assessment of silicon dioxide nanoparticles in a freshwater fish *Labeo rohita*: Hematology, ionoregulation and gill Na⁺/K⁺ ATPase activity. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **120**, 295-302, doi:10.1016/j.ecoenv.2015.05.032 (2015).

10. Thit, A., Selck, H. & Bjerregaard, H. F. Toxic mechanisms of copper oxide nanoparticles in epithelial kidney cells. *Toxicology in Vitro* **29**, 1053-1059, doi:10.1016/j.tiv.2015.03.020 (2015).
11. Aneggi, E., Wiater, D., de Leitenburg, C., Llorca, J. & Trovarelli, A. Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion. *Acs Catalysis* **4**, 172-181, doi:10.1021/cs400850r (2014).
12. Morales, M. I. *et al.* Toxicity Assessment of Cerium Oxide Nanoparticles in Cilantro (*Coriandrum sativum* L.) Plants Grown in Organic Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **61**, 6224-6230, doi:10.1021/jf401628v (2013).
13. Mwaanga, P., Carraway, E. R. & Schlautman, M. A. Preferential sorption of some natural organic matter fractions to titanium dioxide nanoparticles: influence of pH and ionic strength. *Environmental Monitoring and Assessment* **186**, 8833-8844, doi:10.1007/s10661-014-4047-4 (2014).
14. Zattoni, A. *et al.* Characterization of titanium dioxide nanoparticles imprinted for tyrosine by flow field-flow fractionation and spectrofluorimetric analysis. *Inorganica Chimica Acta* **360**, 1063-1071, doi:10.1016/j.ica.2006.07.088 (2007).
15. Philippe, A. & Schaumann, G. E. Evaluation of Hydrodynamic Chromatography Coupled with UV-Visible, Fluorescence and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detectors for Sizing and Quantifying Colloids in Environmental Media. *Plos One* **9**, doi:10.1371/journal.pone.0090559 (2014).
16. Van Hoecke, K. *et al.* Fate and Effects of CeO₂ Nanoparticles in Aquatic Ecotoxicity Tests. *Environmental Science & Technology* **43**, 4537-4546, doi:10.1021/es9002444 (2009).
17. Gaynor, J. D. *et al.* Enzyme-free detection of hydrogen peroxide from cerium oxide nanoparticles immobilized on poly(4-vinylpyridine) self-assembled monolayers. *Journal of Materials Chemistry B* **1**, 3443-3450, doi:10.1039/c3tb20204f (2013).
18. He, L., Su, Y., Jiang, L. & Shi, S. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. *Journal of Rare Earths* **33**, 791-799, doi:10.1016/s1002-0721(14)60486-5 (2015).
19. Soren, S., Jena, S. R., Samanta, L. & Parhi, P. Antioxidant Potential and Toxicity Study of the Cerium Oxide Nanoparticles Synthesized by Microwave-

- Mediated Synthesis. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **177**, 148-161, doi:10.1007/s12010-015-1734-8 (2015).
20. G. Cepriá, L. Cervera, C. Cubel, L. Sánchez-García, J.R. Castillo. Cerium oxide nanoparticles in the environment: The electroanalytical techniques face the problem.
 21. Eloul, S., Kaetelhoe, E., Batchelor-McAuley, C., Tschulik, K. & Compton, R. G. Diffusional impacts of nanoparticles on microdisc and microwire electrodes: The limit of detection and first passage statistics. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **755**, 136-142, doi:10.1016/j.jelechem.2015.07.042 (2015).
 22. Wei, Y., Fang, B., Arai, T. & Kumagai, M. Electrolytic oxidation of Ce(III) in nitric acid and sulfuric acid media using a flow type cell. *Journal of Applied Electrochemistry* **35**, 561-566, doi:10.1007/s10800-005-1820-7 (2005).
 23. Cervera, Laura. Caracterización electroquímica de nanopartículas. Trabajo académicamente dirigido, lic. Química. 2014.
 24. Chen, T.-S., Yeh, K.-J. C. & Huang, K.-L. Anion effects on the electrochemical regeneration of Ce(IV) in nitric acid used for etching chromium. *Journal of Hazardous Materials* **152**, 922-928, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.066 (2008).
 25. Cafun, J.-D., Kvashnina, K. O., Casals, E., Puentes, V. F. & Glatzel, P. Absence of Ce³⁺ Sites in Chemically Active Colloidal Ceria Nanoparticles. *Acs Nano* **7**, 10726-10732, doi:10.1021/nn403542p (2013).
 26. Rees, N. V., Zhou, Y.-G. & Compton, R. G. The Aggregation of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution Investigated via Anodic Particle Coulometry. *Chemphyschem* **12**, 1645-1647, doi:10.1002/cphc.201100207 (2011).
 27. D Walvin R. Córdoba. Concerned nanotechnology: Screen Printed Electrodes (SPE) to detect nanoparticles in natural media. Trabajo Fin de máster del máster en Nanostructured materials for nanotechnology applications de la Universidad de Zaragoza. 2014.