



TESIS DE DOCTORADO

**SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y
ESCALADO DE CLÚSTERES DE
ÁTOMOS METÁLICOS SIN AGENTES
PROTECTORES**

Mónica Reigía Blanco

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL DE LA UNIVERSIDAD DE
SANTIAGO DE COMPOSTELA
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

SANTIAGO DE COMPOSTELA

AÑO 2021





D./Dna. **Mónica Reigía Blanco**

Título **SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y ESCALADO DE CLÚSTERES**
da tese: **DE ÁTOMOS METÁLICOS SIN AGENTES PROTECTORES**

Presento a miña tese, seguindo o procedemento axeitado ao Regulamento, e declaro que:

A tese abarca os resultados da elaboración do meu traballo.

De ser o caso, na tese faise referencia ás colaboracións que tivo este traballo.

Confirmo que a tese non incorre en ningún tipo de plaxio doutros autores nin de traballos presentados por min para a obtención doutros títulos.

A tese é a versión definitiva presentada para a súa defensa e coincide a versión impresa coa presentada en formato electrónico

E comprométome a presentar o Compromiso Documental de Supervisión no caso de que o orixinal non estea na Escola.

En **Santiago de Compostela, 24 de Maio de 2021.**

Sinatura electrónica



AUTORIZACIÓN DO DIRECTOR/TITOR DA TESE

D./Dna. **José Rivas Rey**

En
condición de: **Titor/a**

Título **SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y ESCALADO DE CLÚSTERES**
da tese: **DE ÁTOMOS METÁLICOS SIN AGENTES PROTECTORES**

INFORMA:

Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por D/Dna Mónica Reigía Blanco, baixo a miña dirección/titorización, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director/titor desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.

En Santiago de compostela, 24 de Maio de 2021

Sinatura electrónica





AUTORIZACIÓN DO DIRECTOR/TITOR DA TESE

D./Dna. **Manuel Arturo López Quintela**

En
condición de: **Director/a**

Título **SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y ESCALADO DE CLÚSTERES**
da tese: **DE ÁTOMOS METÁLICOS SIN AGENTES PROTECTORES**

INFORMA:

Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por D/Dna Mónica Reigía Blanco, baixo a miña dirección/titorización, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director/titor desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.

En Santiago de Compostela, 24 de Maio de 2021

Sinatura electrónica





AUTORIZACIÓN DO DIRECTOR/TITOR DA TESE

D./Dna. **David Buceta Fernández**

En
condición de: **Director/a**

Título **SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y ESCALADO DE CLÚSTERES**
da tese: **DE ÁTOMOS METÁLICOS SIN AGENTES PROTECTORES**

INFORMA:

Que a presente tese, correspóndese co traballo realizado por D/Dna Mónica Reigía Blanco, baixo a miña dirección/titorización, e autorizo a súa presentación, considerando que reúne os requisitos esixidos no Regulamento de Estudos de Doutoramento da USC, e que como director/titor desta non incorre nas causas de abstención establecidas na Lei 40/2015.

En Santiago de Compostela, 24 de Maio de 2021

Sinatura electrónica





*A todos os que me
sacáchedes un sorriso*





“Por no saber que era imposible,
lo consiguieron”

Jean Cocteau



TABLA DE CONTENIDO

Tabla de contenido	15
1. RESUMEN	1
2 OBJETIVOS	3
3.INTRODUCCIÓN.....	5
3.1. La nanotecnología a lo largo del tiempo	5
3.2. El mundo debajo del nanómetro: clústeres de átomos	11
3.3. Estructura electrónica de los clústeres	13
3.4. Propiedades de los clústeres y sus aplicaciones	18
3.5. Métodos de síntesis de clústeres	21
4.TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	29
4.1 Espectroscopia de absorción ultravioleta-visible	29
4.2 Espectroscopia de fluorescencia	31
4.3. Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES)	32
4.4. Espectrometría de masas de plasma acoplado por inducción (ICP-MS)	34
4.5. Electrodo selectivo de iones (ISE)	34
4.6. Liofilización	35
5. PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LOS CLÚSTERES DE PLATA ...	37

5.1 Metodología	39
5.1.1. Materiales	39
5.1.2. Condiciones de síntesis	40
5.1.3 Estudio del efecto de la energía de irradiación	40
5.1.4. Estudio del efecto del filtrado de muestras.....	41
5.1.5 Estudio de la influencia de la concentración de clústeres en el crecimiento de nanopartículas.....	41
5.2 Resultados y discusión.....	42
5.2.1. Estudio del efecto de la energía de irradiación	42
5.2.2. Estudio del efecto de filtrado	46
5.2.3 Estudio de la influencia de la concentración de clústeres en el crecimiento de nanopartículas.....	48
5.3 Conclusiones	53
6. SÍNTESIS DE CLÚSTERES DE PLATA MEDIANTE UN MÉTODO FOTOQUÍMICO.....	55
6.1. Metodología	58
6.1.1. Materiales	58
6.1.2. Procedimiento	60
6.2. Resultados y discusión.....	63
6.2.1. Estudio de la influencia del isopropanol en la cinética de la reacción	63
6.2.2. Estudio de la utilización de peróxido de hidrógeno como oxidante de nanopartículas.....	67
6.2.3. Diseño de un proceso de automatización de la síntesis con peróxido.	73
6.2.4. Comparación de las síntesis fotoquímicas de clústeres.....	75
6.2.5. Estudio del escalado de la síntesis con peróxido.....	76
6.3 Conclusiones	80
7. PURIFICACIÓN DE LA SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE CLÚSTERES	83
7.1. Metodología	84
7.1.1. Materiales	84
7.1.2. Procedimiento	85
7.2. Resultados y discusión.....	88
7.2.1. Precipitación con cloruro e hidróxido sódicos	88

7.2.3. Purificación con resinas de intercambio catiónico	91
7.2.4. Purificación con resina WACG en columna	95
7.3. Conclusiones.....	96
8. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE CLÚSTERES DE 2 Y 3 ÁTOMOS DE PLATA	99
8.1. Metodología	103
8.1.1. Materiales.....	103
8.1.2. Procedimiento	103
8.2. Resultados y discusión	107
8.2.1. Diseño de nuevos electrodos	107
8.2.2. Estudio del efecto del voltaje	109
8.2.3. Estudio del efecto de la temperatura.....	111
8.2.4. Estudio del efecto del tiempo de reacción	113
8.2.5. Estudio del tratamiento de los electrodos	118
8.2.6. Liofilización de muestras	122
8.3. CONCLUSIONES.....	123
9. CONCLUSIONES	127
10. BIBLIOGRAFÍA	129
12. ANEXOS	143
ANEXO I	143
ANEXO II	145
ANEXO III	146
PERMISOS DE USO DE LAS FIGURAS	147
13. ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	167
14. AGRADECIMIENTOS.....	175



1. RESUMEN

Los clústeres cuánticos atómicos son materiales formados por un reducido número de átomos y con un tamaño inferior al nanómetro. Sus propiedades están determinadas por los efectos de confinamiento cuántico, por lo que difieren tanto de las nanopartículas como del material masivo. Además, por su tamaño tan pequeño, sus propiedades varían de forma importante con tan solo aumentar o disminuir un átomo en su estructura, por lo que es esencial un control riguroso de su síntesis para obtener muestras relativamente monodispersas.

En la presente tesis se realiza un estudio de diferentes métodos de síntesis y purificación de clústeres de plata sin ligandos protectores, debido a que la presencia de tales ligandos puede afectar negativamente a sus propiedades. Para ello se hace uso del control cinético de la reacción, clave para obtener muestras de clústeres de tamaño controlado. Debido a las propiedades catalíticas de los clústeres producidos en la propia reacción de síntesis, se hace necesario un estudio de esa catálisis para obtener un adecuado control cinético de la reacción, ya que al carecer de ligandos protectores la reacción puede conducir a la formación de nanopartículas en lugar de clústeres. Por ello, en el primer capítulo de la tesis se estudian las propiedades catalíticas de los clústeres de plata en la formación de nanopartículas. Estos estudios condujeron a desarrollar un sencillo método para cuantificar clústeres catalíticos y permitieron, a su vez, demostrar que las sales de plata comerciales contienen ya cantidades apreciables de clústeres, un aspecto de gran importancia para el control de la formación de nanopartículas anisotrópicas.

A continuación, se utilizan los conocimientos adquiridos en esos estudios para desarrollar un nuevo método fotoquímico de síntesis que permite obtener clústeres de plata de aprox. 5 átomos, en concentraciones apreciables ($>$ ppm) de forma sencilla. El método desarrollado, utilizando peróxido de hidrógeno en lugar de ácido nítrico como oxidante de nanopartículas, permite disminuir la concentración de iones en el medio de reacción, facilitando de esta forma la deposición de los clústeres en soportes para sus aplicaciones catalíticas. Una vez optimizada esta nueva síntesis fotoquímica se procedió a realizar su escalado, así como también a su automatización con vistas a una futura aplicación industrial.

En el tercer capítulo se estudian diferentes métodos de purificación de la síntesis fotoquímica de clústeres desarrollada previamente. Para este estudio, se seleccionan dos métodos: la precipitación (con cloruro e hidróxido sódico) y el uso de resinas de intercambio iónico (tanto de intercambio fuerte como débil). Finalmente, se realiza una comparación de los métodos de síntesis de clústeres de Ag_5 por control cinético.

Por último, en el cuarto capítulo, se realiza el escalado de la síntesis electroquímica de clústeres de plata de dos y tres átomos, que había sido desarrollada previamente en el grupo de investigación en el que se enmarca la presente tesis doctoral. Mediante el diseño de nuevos electrodos se ha podido realizar con éxito dicho escalado, como lo demuestra el hecho de que en una sola síntesis se pueden obtener concentraciones de estos clústeres \approx 1000 veces superiores al método de partida. Además, el nuevo método presenta las ventajas de que los electrodos, que en el diseño anterior debían de cambiarse después de un tiempo de uso, se pueden utilizar un mayor número de veces e incluso restaurar totalmente mediante un breve tratamiento térmico.

2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de la optimización y escalado de métodos de síntesis de clústeres de plata por control cinético, así como de su purificación. Para conseguir este objetivo se ha realizado asimismo un estudio del efecto catalítico de los clústeres en el crecimiento de nanopartículas de plata, que ha servido para obtener un mejor conocimiento del control cinético de la reacción. Se pueden resumir los objetivos más concretamente en los siguientes puntos:

1. Estudiar el efecto catalítico de clústeres de Ag en la síntesis de nanopartículas.
2. Desarrollar un método de cuantificación sencillo de clústeres catalíticos.
3. Desarrollar un nuevo método de síntesis fotoquímico de clústeres de plata que sea eficiente y con bajo contenido de iones para facilitar sus aplicaciones catalíticas.
4. Estudiar métodos de purificación de los clústeres obtenidos.
5. Escalar la síntesis electroquímica de clústeres de plata de dos y tres átomos que permitan su aplicación industrial.



3.INTRODUCCIÓN

3.1. LA NANOTECNOLOGÍA A LO LARGO DEL TIEMPO

El término nanotecnología se refiere a la tecnología sobre los materiales cuyo tamaño es nanométrico. Es decir, un tamaño del orden de la millonésima parte de un metro (1×10^{-9} m). En la Figura 1 se muestran ejemplos en diferentes escalas, que van desde los objetos macroscópicos hasta el átomo. Pues bien, los nanomateriales abarcan a todas aquellas partículas cuyo tamaño es inferior a ≈ 100 nm en alguna de sus tres dimensiones.

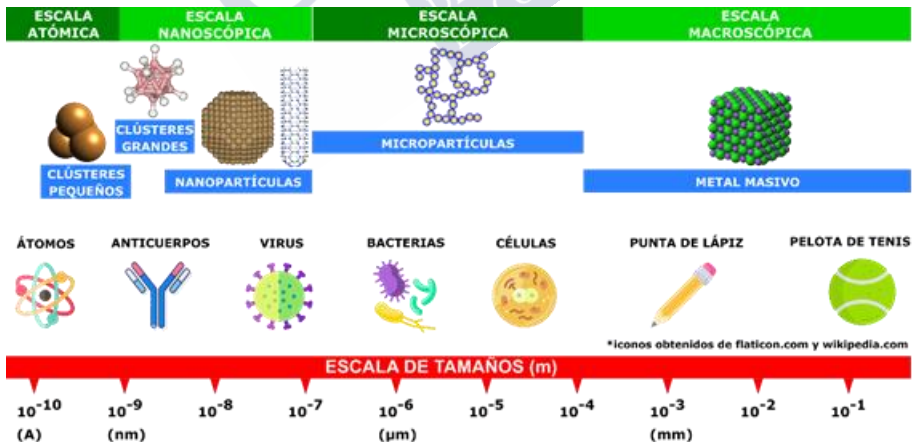


Figura 1. Escala de tamaños de la materia. En la parte superior se muestran los tamaños de partícula y en la parte inferior ejemplos representativos. Imagen obtenida de la referencia 10 con los derechos asignados en anexos

El continuo progreso científico es uno de los aspectos más relevantes de la humanidad, por ello no es de extrañar que se hayan logrado grandes avances en el campo de la ciencia de los materiales, fundamentalmente en el último siglo. Es precisamente en este campo donde la nanotecnología ha marcado el principio de una nueva era tecnológica que puede dar origen a materiales o dispositivos totalmente disruptivos, tales como, nanosensores que alerten de un posible fallo orgánico, envases inteligentes que nos indiquen de forma precisa en todo momento del estado de los alimentos, material deportivo que incorpore sensores que informen del estado de nuestro organismo mientras se realiza el deporte, ordenadores capaces de pensar de forma parecida a como lo hace el cerebro humano, etc. Aunque antes de la revolución nanotecnológica, estos dispositivos pudieran considerarse como ciencia ficción, hoy en día son ejemplos de algunos campos muy activos de investigación en el ámbito de la ciencia de nanomateriales.

Históricamente, todas las revoluciones científico-tecnológicas que han tenido lugar son consecuencia del surgimiento de nuevas formas de concebir la ciencia, que han marcado un antes y un después en el desarrollo de la vida cotidiana del momento. Por ejemplo, durante la revolución científica del siglo XVI destacan el paso del modelo geocéntrico al heliocéntrico o la cinemática de Galileo; en la primera Revolución Industrial, se desarrollaron las primeras máquinas térmicas; en la segunda Revolución Industrial, sobresalen el nacimiento de la industria química y eléctrica, impulsada por el desarrollo del electromagnetismo y los avances de la química. Hasta llegar a la época actual, en la cual, se ha desarrollado la nanotecnología que supone un nuevo proceso revolucionario que, sin duda, marca un antes y un después en la historia de la ciencia y de los materiales. En los últimos años, el desarrollo de esta tecnología ha pasado a formar parte de nuestro día a día, en áreas tan diversas como: la electrónica, los fármacos, la cosmética, los alimentos, etc., de forma que su ubicua presencia se hace totalmente imprescindible para la vida diaria. Debido al gran impacto de esta nueva tecnología, se ha comenzado a considerar el gran cambio producido por la nanotecnología como la tercera revolución industrial.

Sin embargo, es de notar que, aunque la síntesis controlada de nanopartículas es un hecho muy reciente, sus primeras aplicaciones – sin saberlo- datan de milenios atrás. Uno de los ejemplos más conocidos es la copa de Licurgo, que se encuentra expuesta al público en el *British Museum*, fabricada en la época del Imperio Romano con vidrio dicróico y que sabemos hoy que contiene nanopartículas de oro y plata, que le confieren la particularidad de que la copa presente un color verde al ser iluminada desde el interior, mientras que es rojizo cuando se ilumina desde su parte posterior. El mismo proceso es el que se puede observar en las vidrieras de las catedrales construidas durante la Edad Media, cuyos vistosos colores se deben a nanopartículas de diferentes metales y tamaños presentes en la

estructura del vidrio¹. Pero las nanopartículas no solo han sido empleadas con fines ópticos, sino que existen otros ejemplos que muestran la gran variedad de propiedades que presentan las nanopartículas. Así, se sabe actualmente que los alfanjes (armas similares a espadas o sables), que eran utilizados por los árabes en la Edad Media y destacaban por su filo afilado y resistente, deben sus excelentes propiedades a la presencia de nanotubos de carbono en su estructura, que le concede gran dureza y resistencia².

Pese a que los ejemplos citados de aplicaciones de las nanopartículas datan de muy antiguo, los primeros estudios científicos en ese campo ocurrieron hace apenas 160 años. En efecto, en 1857 Michael Faraday (1791-1867) estudió las propiedades ópticas de las nanopartículas, dándose cuenta de que éstas



Figura 2. Muestra de acero de las espadas de Damasco que muestran la presencia de nanotubos de carbono, lo que les confiere unas propiedades mecánicas excelentes. Imagen obtenida de noticiasdelaciencia.com con Copyright NCYT Amazings. Reproducción permitida con crédito y enlace.

pueden dar lugar a diferentes colores como consecuencia de su nanoestructura³.

Existe una gran variedad de ejemplos que muestran el rápido desarrollo de la nanotecnología en el siglo pasado. Sin embargo, se considera que la época de la nanotecnología, propiamente dicha, comienza cuando el premio Nobel Richard Feynman (1918-1988), en su célebre discurso en la Universidad de Caltech, bajo el título de “There is plenty of room at the bottom” (Hay todavía mucho espacio “desconocido” en la parte más pequeña), lanzó su famosa pregunta “¿Por qué no vamos a poder manipular la materia átomo a átomo?”. De esta forma Feynman

expuso que los principios de la física no se oponen a la manipulación de la materia a nivel atómico⁴. A pesar de que sus palabras fueron acogidas inicialmente con cierto escepticismo,

actualmente se reconoce a Feynman como el padre conceptual de la nanotecnología, aunque no hiciera aportaciones concretas en este campo.



Figura 3. Nanomanipulación por medio de STM de una monocapa autoensamblada de un polímero semiconductor (moléculas de PTCDA) en grafito, con el que se han escrito a nivel atómico las siglas del Centro para la Nanociencia (CeNS) de la Ludwig-Maximilians Universität München (LMU). Imagen Creative Commons obtenida de Wikiwand.com licencia bajo CC BY-SA 4.0

No fue hasta 1974 cuando el científico japonés Norio Taniguchi acuñó el término nanotecnología como el procesamiento, separación y manipulación de la materia átomo a átomo⁵. Tras este hecho, la nueva tecnología empezó a crecer con avances tan relevantes como, por ejemplo, la obtención de nanotubos de carbono (1979) por Jonh Abrahamson y Peter Wiles (Universidad de Canterbury, Nueva Zelanda), cuando estaban sintetizando acetileno mediante un arco

voltaico de grafito y observaron la formación de fibras de carbono; aunque realmente fue en 1991 cuando Sumio Iijima acuñó el término de nanotubos y dio explicación al proceso de preparación. En 1981 se dio un paso muy importante para la implantación de la nanotecnología, cuando Gerd Binnig y Heinrich Rohrer (IBM, Suiza) pudieron confirmar las ideas de Feynman, mediante el desarrollo del microscopio de barrido por efecto túnel (STM)⁶, con el que no solo se permite ver la materia a nivel atómico, sino

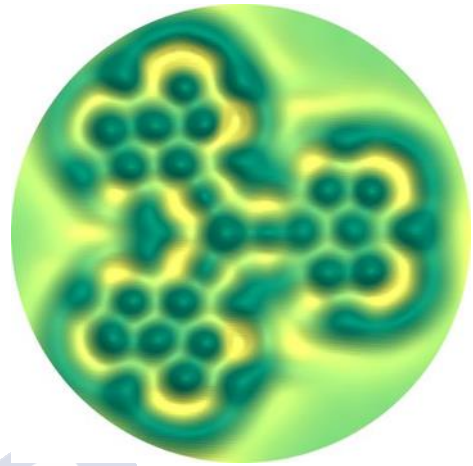


Figura 4 Imagen realizada con microscopio de fuerzas atómicas de nanografeno. Crédito Bruno Schuler, IBM-Zurich. Imagen obtenida de usc.es

que además se puede manipular los átomos de forma individual. Ese mismo año también nacía la bionanotecnología, de la mano de Kim Eric Drexler y sus trabajos en ingeniería molecular⁷. Poco después el equipo de Harold Kroto pudo sintetizar los fullerenos (nanopartículas de carbono, C_{60})⁸, por lo que recibió el Premio Nobel de Química en 1996. Por último, merece ser mencionado el desarrollo del microscopio de fuerzas atómicas (AFM), con el que se pueden visualizar átomos midiendo las fuerzas de enlace sin necesidad de que la muestra sea conductora, como es el caso del STM, lo que implicó la extensión del método STM a un mayor número de muestras que se pueden caracterizar mediante este tipo de microscopías.

El rápido avance de esta tecnología remarca claramente el potencial de estos materiales. Este se debe principalmente a su elevada relación superficie-volumen tal y como se puede ver en la Figura 5. Al disminuir el tamaño de la partícula aumenta su superficie, pudiendo aprovecharse de manera más efectiva el material. Este hecho es de gran importancia en muchas aplicaciones, como, por ejemplo, en catálisis donde, la reacción tiene lugar solamente en la superficie de las partículas, por lo

que una reducción de tamaño da lugar a un aumento de las propiedades catalíticas del material.

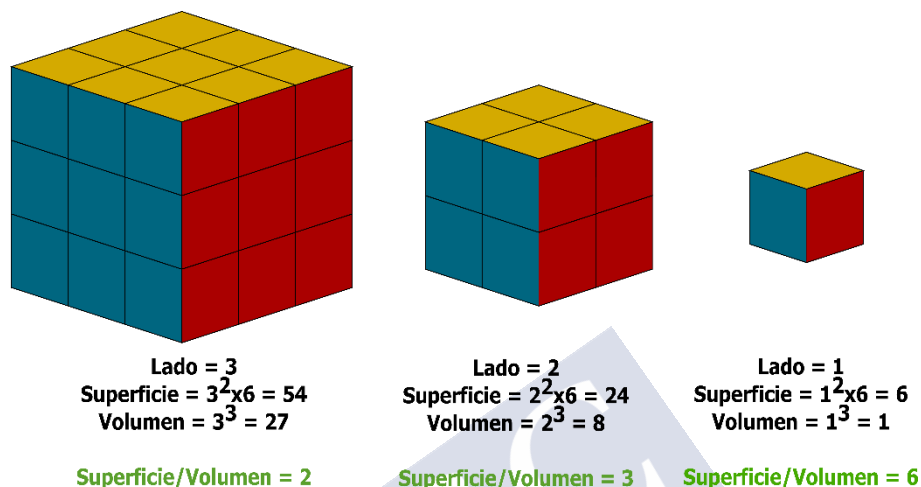


Figura 5. Esquematación de la variación de la relación superficie-volumen con la disminución del tamaño de la partícula. Imagen obtenida de la referencia 10, con los permisos anexados al final de la presente tesis.

Los hitos mencionados anteriormente son solamente un pequeño ejemplo de los hechos más sobresalientes que contribuyeron en gran medida al avance de esta nueva tecnología. Así, la nanotecnología empezó a tomar relevancia, con un aumento exponencial tanto en publicaciones como en inversión en la investigación, ya que, al reducirse el tamaño se abre un amplio espectro de aplicaciones industriales, como su uso en energías renovables, en el campo de la salud o la industria alimentaria. Además, ese pequeño tamaño las puede capacitar para atravesar barreras biológicas y les confiere nuevas propiedades como, por ejemplo, las propiedades ópticas anteriormente mencionadas.

Debe hacerse una mención especial al campo de la nanoelectrónica, que ha permitido un avance espectacular en el desarrollo de equipos electrónicos y redes de comunicación, que han cambiado sensiblemente nuestra forma de vida.

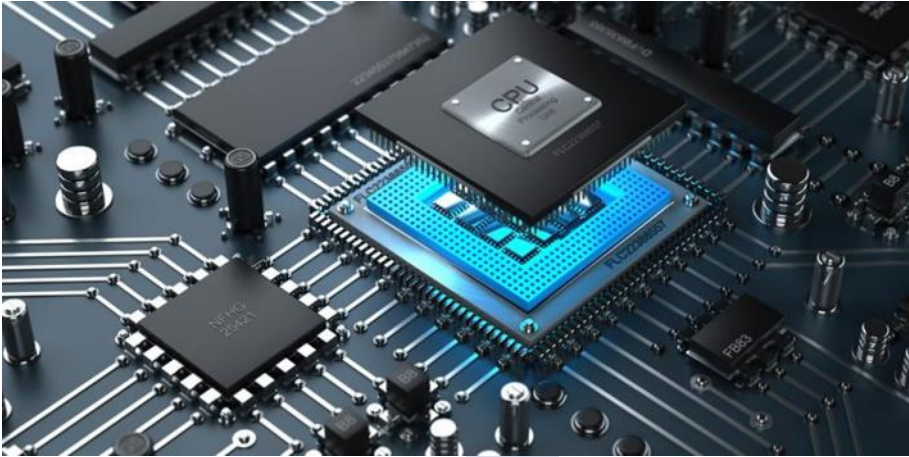


Figura 6. Procesador de la época actual integrado por millones de nanotransistores, logrando una gran mejora de la eficiencia de la informática. Imagen Creative Commons obtenida de concepto.de/microprocesador bajo licencia CC BY

3.2. EL MUNDO DEBAJO DEL NANÓMETRO: CLÚSTERES DE ÁTOMOS

Se ha visto hasta el momento cómo el mundo de las nanopartículas ha dado lugar a una gran revolución tecnológica. La estrecha relación de las propiedades de los materiales con su tamaño es evidente y esto da pie a la siguiente pregunta: ¿qué sucedería si se redujese todavía más el tamaño, por debajo del nanómetro? Esto es exactamente lo que sucede con los clústeres atómicos, protagonistas de la presente tesis, los cuales son agrupaciones de átomos con un tamaño inferior al nanómetro y con unas propiedades totalmente diferentes a las nanopartículas. Con estos materiales sub-nanométricos se abre un impresionante abanico de nuevas posibilidades con aplicaciones tan diferentes como, por ejemplo, la fabricación de células solares, terapias anticancerígenas, eliminación de dióxido de carbono y otros contaminantes, etc. Por lo tanto, con la reducción de tamaño por debajo del nanómetro se abre, de nuevo, un campo de investigación tremendamente amplio y prometedor, al que dedicaremos nuestra atención a lo largo del presente trabajo.

Los clústeres metálicos subnanométricos o bien clústeres cuánticos atómicos (del inglés *atomic quantum cluster*, AQC) se pueden definir como especies moleculares que constan de un pequeño número de átomos metálicos, unidos mediante enlaces covalentes, con carga neta igual a cero y cuyo tamaño es inferior a 1 o 2 nanómetros. El tamaño de los clústeres, sobre todo de baja atomicidad ($\ll 20$ átomos), es del orden, e incluso menor, que la longitud de onda de De Broglie asociada a un electrón de un átomo en un metal, lo cual le confiere unas nuevas propiedades, que son debidas exclusivamente a efectos de confinamiento cuántico⁹ y que, por ello, pueden también denominarse materiales cuánticos.

Ya se ha mencionado anteriormente que, a medida que el tamaño se hace más pequeño, el material nanométrico presenta un aumento importante de la relación de átomos superficiales, que son, en muchos casos, los responsables de sus interesantes propiedades. Tanto es así que, en los clústeres cuánticos atómicos de baja atomicidad, cada átomo tiene una importancia fundamental. De hecho, las propiedades de los clústeres dependen en gran medida de su atomicidad.

Llegados a este punto podemos diferenciar claramente tres tamaños de partículas con propiedades diferentes que, ordenados de mayor a menor, son: el material masivo, las nanopartículas y los clústeres, justo antes de llegar a los átomos. El primero de ellos, con un tamaño superior a $\approx 100\text{nm}$, posee las propiedades convencionales que caracterizan al material masivo (por ej. en los metales su elevada conductividad térmica y eléctrica). Al disminuir el tamaño, en el caso de las nanopartículas ($\ll 100\text{nm}$), las propiedades se acentúan por el aumento de la superficie/volumen, apareciendo nuevas propiedades (como, por ejemplo, el intenso campo eléctrico que se origina en su interacción con la luz). En el último caso, los clústeres, con un tamaño inferior a 1-2nm, las propiedades cambian drásticamente y varían con la atomicidad. Esto da lugar a una nueva dimensión en la tabla periódica clásica, puesto que, las propiedades de los materiales no solo dependen del material que los forme, sino que el tamaño juega un papel muy importante, que se puede expresar mediante una tabla periódica en 3D¹⁰ en el que se representa el cambio de esas propiedades con el tamaño.

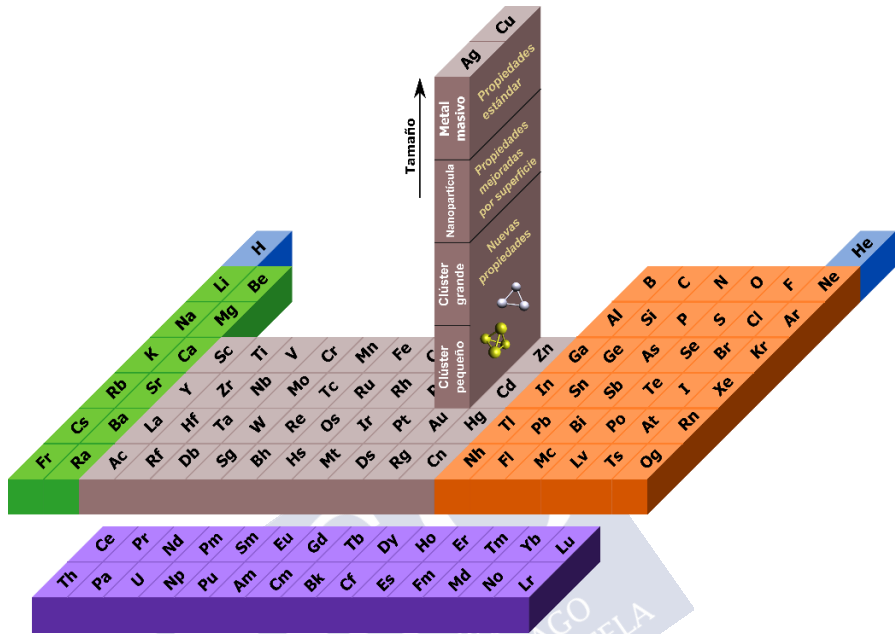


Figura 7. Tabla periódica 3D de los elementos en el que muestra la variación de las propiedades, no solo en función del elemento, sino también en función del tamaño de partícula. Imagen obtenida de la referencia 10 con los permisos necesarios en anexos.

3.3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS CLÚSTERES

Hasta el momento se ha mencionado que las propiedades específicas de los materiales dependen del tamaño. Es el momento de explicar ahora de forma más detallada a qué se deben estas diferencias tan notorias entre los diferentes tamaños. Para ello, vamos a centrarnos en lo que sucede con la estructura electrónica en un metal.

El metal en estado masivo contiene una gran cantidad de átomos en su estructura y cada uno de ellos contribuye con sus orbitales atómicos dando lugar a una banda cuya densidad de estados, DOS (del inglés *density of states*), es mayor al incrementar el número de átomos. En el metal en estado masivo el DOS es continuo y está formado por

una banda de valencia y una de conducción, las cuales están solapadas permitiendo el paso de los electrones de una a otra, lo que justifica la elevada conductividad eléctrica y térmica característica de los metales.

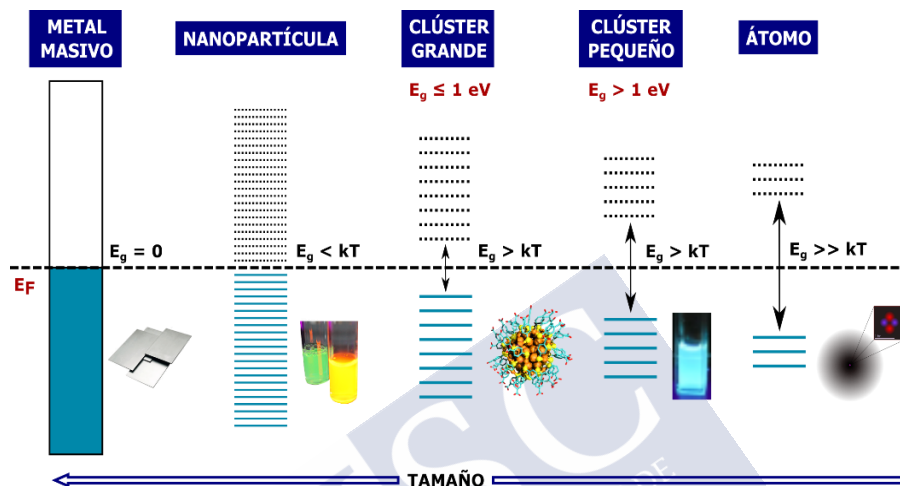


Figura 8. Representación esquemática de la variación de la estructura electrónica de los metales en función del tamaño de partícula. En primer lugar, el metal masivo con su banda de valencia (azul) y la de conducción (blanca). En el caso de las nanopartículas con una densidad de estados menor, pero con los dos tipos de bandas presentes. A la derecha de se encuentran los clústeres grandes que poseen un hueco HOMO-LUMO con una energía superior a (kT), siendo mucho mayor que (kT) en los clústeres pequeños. Imagen obtenida de la referencia 10 con los permisos necesarios en anexos,

A medida que el tamaño del material se reduce por debajo de $\approx 100\text{nm}$ (nanopartículas) su estructura electrónica, aunque la DOS disminuye, apenas varía de forma que los electrones siguen teniendo la energía suficiente (kT), a temperatura ambiente, para moverse entre las bandas de valencia y conducción, lo que permite mantener la conducción tanto eléctrica como térmica. Sin embargo, aunque esta propiedad se conserve aparecen modificaciones derivadas de la elevada superficie-volumen al disminuir su tamaño como, por ejemplo: la afinidad electrónica, los potenciales de ionización, o la temperatura de fusión. Todas estas variaciones son muy interesantes y permiten que la superficie de las nanopartículas se pueda modificar con diferentes

ligandos abriendo paso a un sinfín de aplicaciones, tanto a nivel industrial como biológico¹¹, tal como se ha puesto de manifiesto en el apartado anterior.

Al seguir disminuyendo en la escala de tamaños y llegar a $\approx 1-2$ nm, aparece la región de los clústeres metálicos, con solamente centenares de átomos, lo que provoca la discretización de los niveles de energía y la aparición de una zona de energías prohibidas, dando lugar a la aparición de un hueco HOMO-LUMO centrado en el nivel de Fermi del metal masivo¹². Esta diferencia energética entre el mayor estado ocupado y el menor desocupado recuerda al *band gap* característico de los semiconductores convencionales y es el responsable de la mayoría de las propiedades de los clústeres, tales como, por ejemplo: propiedades catalíticas, fotoluminiscentes o magnéticas¹³. Es de destacar que el valor de la banda de energías prohibida es mayor a medida que disminuye el tamaño del clúster, tal y como puede verse en la Figura 8.

Los clústeres cuánticos atómicos pueden, asimismo, ser clasificados en función de su tamaño en: grandes y pequeños. Los clústeres grandes son aquellos que poseen entre $\approx 10-20$ átomos hasta $\approx 100-200$ átomos en su estructura. Debido a su inestabilidad, suelen estar rodeados de ligandos protectores, como dendrímeros, fosfinas o tioles, para garantizar su estabilidad. Los clústeres pequeños, por otro lado, con un número reducido de átomos, presentan una excepcional estabilidad y, por tanto, no necesitan de ligandos protectores. Además, en estos clústeres pequeños casi la totalidad de los átomos que lo forman son superficiales y activos, de modo que, en este caso, el control de la atomicidad es esencial pues dicho número determina sus propiedades. La diferencia entre ambos, grandes y pequeños, radica en el valor de la banda de energías prohibida (Figura 8), pues los clústeres grandes poseen un hueco HOMO-LUMO inferior a $\approx 1-2\text{eV}$, en cambio, los clústeres pequeños poseen una banda de energías prohibida superior a $\approx 2-3\text{eV}$, por lo que es necesaria una radiación muy energética, como es la luz ultravioleta, para producir la excitación de los electrones en los clústeres de muy baja atomicidad ($\ll 5$ átomos) y que será especialmente abordada en los dos primeros capítulos de esta tesis. Es precisamente la elevada energía del hueco HOMO-LUMO la

que explica la alta estabilidad de los clústeres pequeños, que no precisan de ningún ligando protector. Esta gran estabilidad hace que sean, contrariamente a las nanopartículas, muy resistentes a la oxidación, a diferentes temperaturas y a todo el intervalo de pHs^{14,15}.

La gran dependencia en los clústeres de la energía de la banda

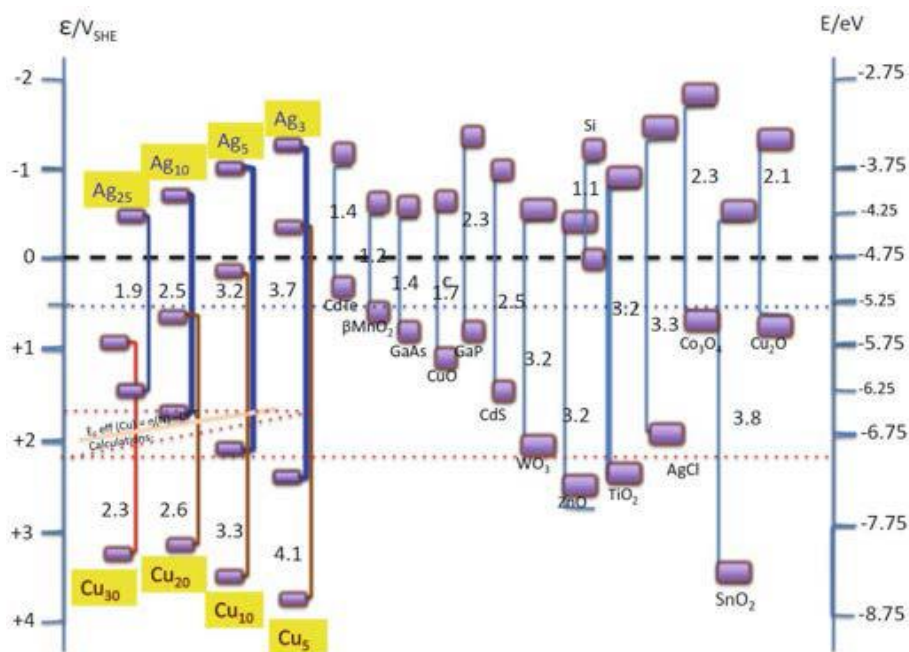


Figura 9. Comparación esquemática de los huecos HOMO-LUMO de diferentes clústeres de cobre y plata con los correspondientes "band gaps" en los semiconductores más usados. Imagen obtenida de la referencia 52, con los permisos adjuntados, ver en anexos

prohibida con su tamaño es una de las cualidades a destacar en las potencialidades que ofrecen estos materiales cuánticos, como se muestra en la Figura 9, en la que se puede observar que, con tan solo dos metales diferentes, modificando el número de átomos del clúster, se puede cubrir todo el espectro de energías prohibidas de los semiconductores convencionales. Asimismo, se pone de manifiesto en dicha imagen, cómo la variación de la energía del hueco HOMO-LUMO es tanto mayor cuanto menor es el tamaño del clúster. Debe ser destacada también, la gran diferencia que se puede observar entre dos

clústeres con una diferencia de tan solo un par átomos en su estructura, como podemos deducir de la comparación de los clústeres de plata de dos y tres átomos.

Actualmente existen métodos computacionales muy desarrollados que facilitan la realización de cálculos *ab initio* para clústeres de pequeño tamaño, sin embargo, para la mayoría de los casos es necesario acudir a cálculos DFT (de sus siglas en inglés *density functional theory*), que han sido aplicados para resolver las complicadas estructuras geométricas y electrónicas de los clústeres grandes con ligandos. A pesar de ello, para poder predecir las estructuras electrónicas de los clústeres y sus propiedades fisicoquímicas, es necesario acudir a modelos más sencillos. Un modelo muy utilizado en el caso de los clústeres es el modelo del *jellium*, propuesto en el año 1984, que fue originalmente desarrollado para clústeres de Li, Na, y K en fase gas¹⁶. Este modelo se basa en la sustitución del clúster por una esfera cargada positivamente y rodeada de electrones de valencia que ocupan niveles de energía, los cuales se llenan -de forma similar a los átomos- mediante el principio de Aufbau. Este modelo, que permite calcular la estructura electrónica en función del tamaño del clúster, permite también predecir la mayor estabilidad de algunos clústeres que presentan configuraciones electrónicas de capa cerrada (similar a los gases nobles). El modelo permite explicar la abundancia de determinados clústeres formados por un cierto número de átomos (2, 8, 20, 34, 40, 58...), para el caso de elementos monovalentes que se han denominado números mágicos observados para clústeres en fase gaseosa mediante espectrometría de masas o para los máximos encontrados en sus potenciales de ionización.

El modelo del *jellium*¹⁷ se ajusta especialmente bien en aquellos metales con configuración de capa ns^1 , como los elementos del grupo de los alcalinos o el Cu, Ag y Au. Además, la solución de este modelo ofrece una relación sencilla entre el valor energético de la banda de energías prohibidas (hueco HOMO-LUMO) y el número de átomos que forma el clúster, a través de la siguiente ecuación:

$$N = \left(\frac{E_{fermi}}{E_g} \right)^3$$

donde, E_g es la energía del hueco HOMO-LUMO, E_{Fermi} es la energía del nivel de Fermi del metal en estado masivo y N es el número de átomos que forman el clúster. Asimismo, se puede calcular la energía del orbital HOMO/LUMO, mediante la ecuación:

$$E_{CA} = \chi - E_{Fermi} \pm \frac{1}{2} E_g$$

donde, E_{CA} es la posición del orbital HOMO/LUMO del clúster y χ la electronegatividad del metal. La energía del hueco HOMO-LUMO y, por tanto, la posición de los orbitales, son ambas controlables, puesto que se pueden modificar mediante el tamaño del clúster y el tipo de metal.

3.4. PROPIEDADES DE LOS CLÚSTERES Y SUS APLICACIONES

La reducción de tamaño, desde el metal en estado masivo hasta el tamaño de las nanopartículas, da lugar a la aparición de nuevas propiedades ópticas, pasando de la reflectancia y brillo característicos de los metales en estado masivo a las coloridas disoluciones de

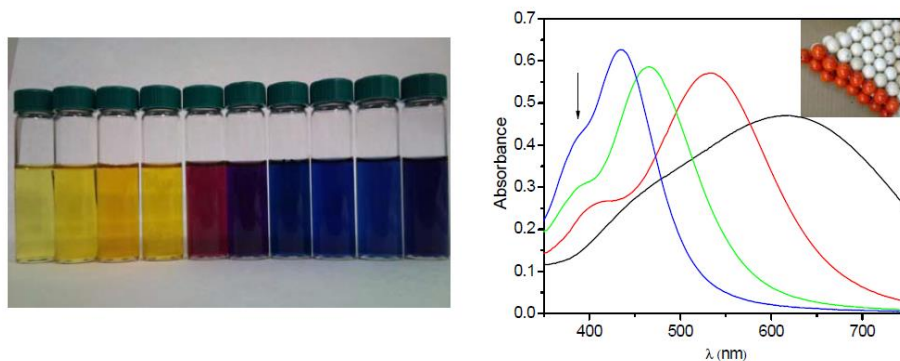


Figura 10. Fotografía de una serie de nanopartículas de plata de tamaños crecientes, a la izquierda y a la derecha el espectro visible de las bandas plasmónicas de las correspondientes disoluciones. Imagen Creative Commons obtenida de la referencia 18 bajo licencia CC BY

nanopartículas, responsables de los vivos y duraderos colores de las vidrieras de las catedrales. Esto es debido al efecto de la resonancia plasmónica superficial (SPB), que en el caso particular de las nanopartículas de Cu, Ag y Au da lugar a intensos colores cuando las partículas interactúan con la luz¹⁸. Este fenómeno tiene lugar cuando una nube de electrones superficiales oscila colectivamente debido a la interacción con la luz entrando en resonancia con determinadas longitudes de onda, lo cual tiene lugar cuando el tamaño de partícula es menor que la longitud de onda de la radiación incidente¹⁹⁻²¹. Este hecho permite la fácil detección y caracterización de las nanopartículas, mediante la espectroscopia ultravioleta-visible. Además, los espectros varían en función del metal que forme la nanopartícula, de su forma, de su tamaño o de la presencia de ligandos, entre otros factores, como se puede apreciar en la Figura 10, en la cual se muestra disoluciones de nanopartículas con diferentes tamaños, siendo las más pequeñas las de color amarillo y desplazándose hacia el azul a medida que se aumenta su tamaño.

Sin embargo, cuando el tamaño de la partícula se reduce por debajo del nanómetro, el carácter metálico se pierde totalmente, tal y como se ha comentado anteriormente, lo que conlleva a la pérdida de la banda plasmónica y la correspondiente aparición del hueco HOMO- LUMO. Por ello, los clústeres poseen un comportamiento más similar al de las moléculas, presentando bandas de absorción bien definidas cuanto

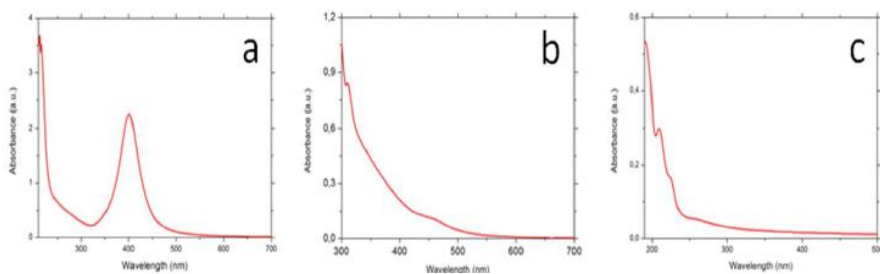


Figura 11. Espectros UV-Vis de: (a) nanopartículas de plata con una banda plasmónica centrada a 400nm (b) clústeres plata grandes protegidos por ligandos, con una disminución continua de la absorbancia y (c) clústeres de plata pequeños sin ligandos protectores con bandas de absorción bien definidas. Imagen obtenida de la referencia 12 bajo licencia Copyright con los permisos de uso anexados al final de la presente tesis

menor es el tamaño del clúster. Para tamaños de clústeres grandes, que poseen una energía de banda de energías prohibida menor, se observa una disminución continua de la absorbancia, similar a la presentada por los semiconductores convencionales, tal y como se puede observar en la Figura 11.

Además, los clústeres, al igual que las moléculas o los semiconductores, presentan luminiscencia. La emisión de los clústeres tiene lugar a diferentes longitudes de onda en función del tamaño del clúster y del metal que lo conforma²². Tal como se ha visto anteriormente, esta emisión se puede explicar y predecir mediante el modelo del *jellium*^{23,24}. En la Figura 12 se muestra la emisión de distintos clústeres de cobre que se pueden caracterizar mediante la ecuación proporcionada por dicho modelo.

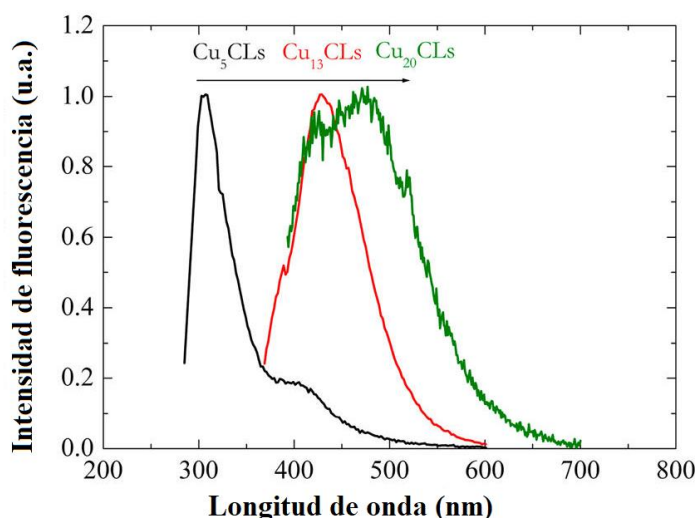


Figura 12. Espectro de emisión de clústeres de cobre de tres tamaños diferentes, excitando a 275nm. Imagen obtenida de la referencia 22 con los permisos anexados al final de la presente tesis.

Los efectos de confinamiento cuántico debidos al reducido tamaño de los clústeres, cuyo efecto más sobresaliente es la presencia de la banda de energías prohibida y la estrecha relación de sus propiedades con la atomicidad del clúster, son las claves principales de su gran potencial como catalizadores²⁵. Así, se ha demostrado ya la gran

eficiencia y selectividad en catálisis química, electrocatálisis y fotocatalálisis, con resultados positivos tanto en disolución como inmovilizados en algún soporte²⁶. Entre la gran variedad de aplicaciones cabe mencionar que son capaces de oxidar compuestos organosulfurados a sulfato a temperatura ambiente y solo con atmósfera de oxígeno; que catalizan la formación de hidrógeno a partir de agua y luz ultravioleta²⁷ y la reducción de CO₂²⁸. En el campo de la biomedicina presentan extraordinarios resultados los clústeres de plata de tres y cinco átomos, clústeres cuya síntesis y purificación son el motivo principal de estudio en la presente tesis doctoral, en donde los primeros son capaces de intercalarse en las hebras de ADN²⁹, permitiendo mejorar los tratamientos terapéuticos contra el cáncer; y los segundos, son capaces de provocar la muerte de las células cancerosas selectivamente, debido al alto nivel de especies reactivas de oxígeno (ROS) presente en dichas células.

3.5. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CLÚSTERES

Como se ha mencionado, la optimización y escalado de la síntesis de clústeres es el objetivo principal de la presente tesis, pues, teniendo en cuenta el gran potencial que poseen los clústeres, el desarrollo de síntesis eficientes es crucial para su aplicación. A lo largo de los años se han ido desarrollando diferentes métodos de obtención de clústeres que se pueden clasificar en dos aproximaciones: *top-down* y *bottom-up*.

La aproximación *top-down*, del inglés de arriba abajo, consiste en partir de un material de un tamaño superior para llegar finalmente a los clústeres deseados. Uno de los ejemplos más utilizados es el *etching* de nanopartículas, que consiste en el ataque químico de algunos ligandos (como por ejemplo tioles o fosfinas) que son capaces de remover los átomos superficiales de las nanopartículas metálicas, conduciendo a la formación de clústeres grandes protegidos³⁰.

Por otra parte, la aproximación *bottom-up*, del inglés de abajo arriba, consiste en la síntesis de clústeres a partir de sus precursores más pequeños: átomos o iones metálicos. Esta aproximación ha sido la más estudiada, dando lugar a una mayor variedad de métodos que la aproximación *top-down*. A continuación, se comentan algunos de ellos:

- Síntesis por reducción química^{31,32}, este método consiste en reducir los iones de una sal metálica en presencia de un ligando protector. Así, se permite la síntesis de clústeres de diferentes tamaños pues, controlando parámetros experimentales como la concentración del ligando y la velocidad de la reacción (a través de factores como la temperatura, el pH, etc.) se puede controlar el tamaño final del clúster.
- Síntesis basada en plantillas³³⁻³⁸, este método consiste en el uso de polímeros, proteínas, dendrímeros e incluso moléculas de ADN, que pueden ser usados como plantillas para la síntesis de clústeres.
- Síntesis en microemulsión³⁹⁻⁴², en este caso, se emplean diferentes estructuras lipídicas como micelas directas o inversas en cuyo interior tiene lugar la reacción de síntesis de clústeres. El tamaño y características de la micela (flexibilidad de la membrana), así como las condiciones de reacción permiten controlar el tamaño del clúster formado.

Además de estos tres métodos, existen otros dos métodos que son estudiados más en detalle en la presente tesis: reducción fotoquímica y síntesis electroquímica. El primero de ellos consiste en la utilización de la radiación UV para excitar electrones de clústeres de muy baja atomicidad (presentes siempre en cantidades muy pequeñas en las sales de plata, tal como se demostrará en la presente tesis doctoral) y reducir los iones de una sal metálica. Este es un método robusto que como se verá en la presente tesis permite la obtención de concentraciones de clústeres más elevadas que en otros métodos. El uso de la reducción fotoquímica ha resultado eficiente en la producción de clústeres de plata, oro y cobre protegidos con ligandos^{43,44} y, más recientemente, en la obtención de clústeres de plata desnudos⁴⁵. El segundo caso, el método de síntesis electroquímico, es un método muy versátil, que permite la obtención de clústeres de diferentes tamaños, tanto protegidos como desnudos^{14,46-49}. Este método consiste en la oxidación de una superficie metálica (ánodo) produciendo iones metálicos en una disolución que finalmente serán reducidos en el cátodo. Aunque inicialmente fue desarrollado para síntesis de nanopartículas,

controlando adecuadamente las condiciones experimentales se puede utilizar para la síntesis de clústeres. En la presente tesis se utilizará este método para la síntesis de clústeres de baja atomicidad y, como se verá, permite obtener clústeres con alta monodispersidad de tamaños mediante el adecuado control de diferentes parámetros experimentales, tales como la temperatura, el tiempo o el voltaje. Este método ha resultado ser eficiente para la obtención de clústeres de diferentes tamaños de oro, plata y cobre.

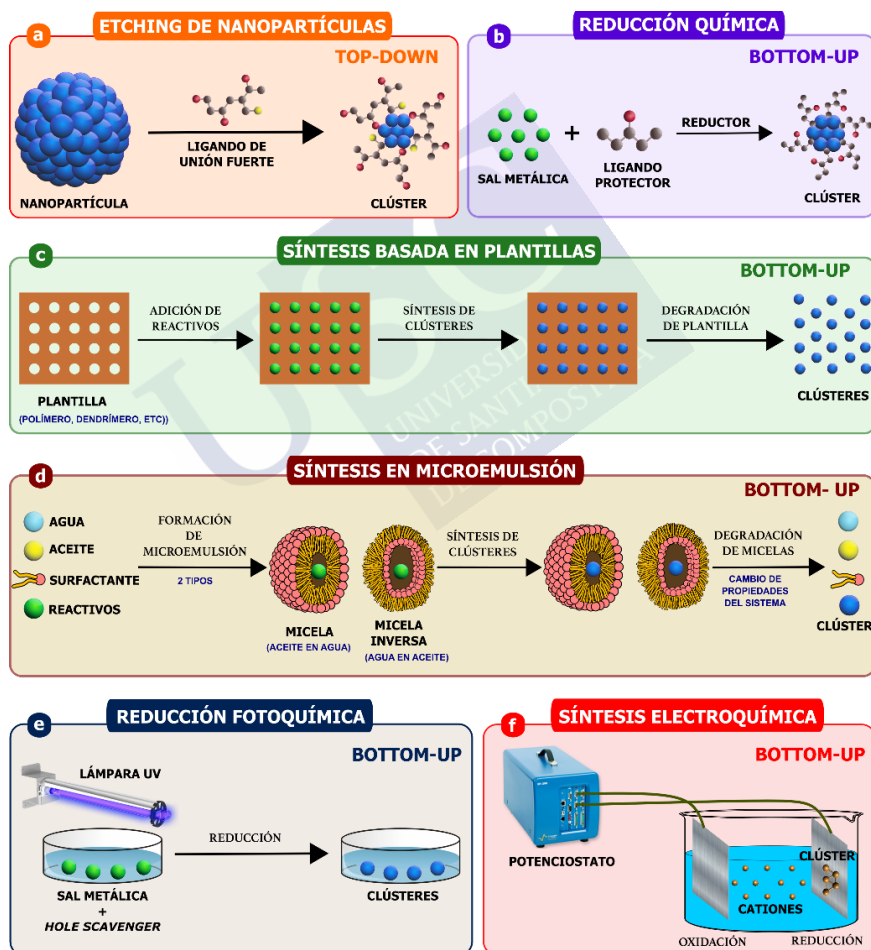


Figura 13. Representación esquemática de algunos de los métodos de síntesis de clústeres metálicos. Imagen obtenida de la referencia 10 con los permisos anexados al final.

Como se puede comprobar, existe una amplia variedad de métodos de síntesis de clústeres (Figura 13), y prácticamente todos ellos se habían desarrollado ya con anterioridad para la síntesis de nanopartículas. Podemos preguntarnos entonces ¿qué diferencias existen en las síntesis para que se puedan producir nanopartículas o clústeres?

En primer lugar hay que indicar que la formación de clústeres no se puede explicar mediante la teoría de nucleación y crecimiento^{50,51} de partículas, puesto que dicha teoría predice que las partículas por debajo de un tamaño crítico (ver más adelante) no son estables. El tamaño crítico es superior a $\approx 1-2\text{nm}$, por lo que los clústeres, poseyendo tamaños inferiores, no serían estables. Sin embargo, ya vimos que para explicar la existencia de los clústeres se debe acudir a la mecánica cuántica que justifica su gran estabilidad.

En la síntesis de nanopartículas, proceso estudiado en el primer capítulo de esta tesis, tiene lugar el proceso conocido como nucleación, en el que los iones en disolución se reducen y se transforman en núcleos de pequeño tamaño. Sin embargo, la creación de una nueva fase sólida en el líquido requiere un aporte de energía interfacial, con lo que el proceso es desfavorable si el tamaño del núcleo formado es inferior al tamaño crítico. Solamente aquellos núcleos superiores a dicho tamaño se pueden convertir en los primeros embriones que servirán de centros preferentes de crecimiento, sobre los cuales tendrá lugar la formación de las partículas.

El valor del radio crítico, r_c , se puede calcular a partir de la siguiente ecuación, que representa el punto en el que la energía total del proceso (la suma de la energía interfacial positiva y la energía de la reacción negativa) alcanza su valor positivo máximo:

$$r_c = \frac{2\gamma\Omega}{k_B T \ln\beta}$$

donde γ es energía superficial libre por unidad de área, Ω el volumen molecular del material precipitado, β valor adimensional de saturación, k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura.

El valor de la energía en ese punto, ΔG_{\max} , viene dado por la siguiente expresión:

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\Omega^2\gamma^3}{3[kB T \ln\beta]^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3}$$

Este valor máximo es la energía de activación de la nucleación. A partir de ese punto, la energía de la reacción (negativa) comienza a ser más importante, de forma que a tamaños un poco superiores, la energía total comienza a ser negativa y el proceso de crecimiento de esos núcleos con un radio superior a r_c se hace espontáneo, tal como se puede ver en

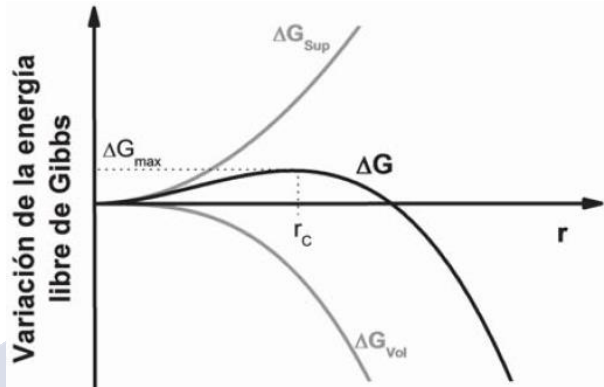


Figura 14. Representación de la variación de energía libre de Gibbs en función del radio de la partícula según la teoría de nucleación y crecimiento. Imagen obtenida de la referencia 50, los derechos de publicación son abiertos y se especifican en el apartado de anexos

la Figura 14. Podemos observar también que la energía se hace más negativa a medida que aumenta el tamaño de la partícula, por lo que si se quieren obtener nanopartículas es necesario detener el crecimiento, lo que se consigue añadiendo al medio un ligando o agente estabilizante que impide el crecimiento⁵⁰. Los ligandos más adecuados para estabilizar nanopartículas en disolventes polares pueden ser, tanto iones que al ser adsorbidos en la superficie de las partículas proporcionan una carga eléctrica, dando lugar a una repulsión Coulómbica, como ligandos que se unan a las partículas formando una barrera estérica.

Como se puede ver, según esta teoría no se puede explicar la formación de clústeres, puesto que estos poseen un tamaño menor al radio crítico, con lo que, de acuerdo con esta teoría, se disolverían instantáneamente debido a la alta presión de Laplace. Sabemos que eso

no es así puesto que, antes de la formación de los núcleos críticos estables, se pueden formar clústeres que también son muy estables y que solo se pueden explicar con la existencia de mínimos de energía antes del radio crítico, como se puede ver de forma esquemática en la Figura 15, en la que esos mínimos corresponderían a clústeres estables^{52,53} de diferentes tamaños. Las síntesis de nanopartículas tienen lugar mediante reducciones rápidas que impiden el alcance de dichos

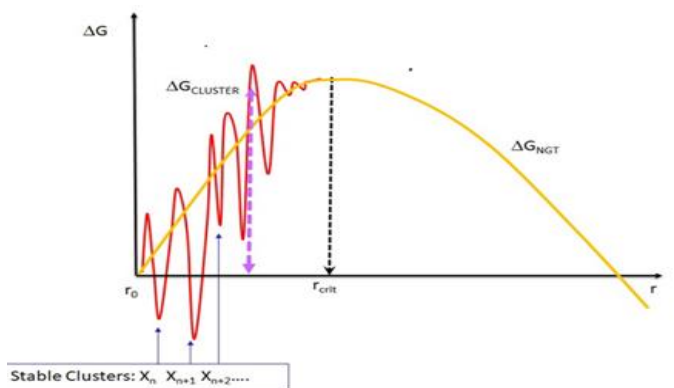


Figura 15. Representación de la energía libre de Gibbs en función del tamaño de la partícula, en la que se incluyen los mínimos de energía correspondientes a tamaños de clústeres con mayor estabilidad. Imagen obtenida a partir de la referencia 52 con los permisos ver en anexos.

mínimos de energía de manera eficiente. Por el contrario, cuando se reduce la cinética de reacción, utilizando condiciones de reacción suaves, se puede conseguir con éxito la formación de clústeres estables en disolución. Por tanto, se puede observar que, la principal diferencia entre las síntesis de nanopartículas y de clústeres radica en la velocidad a la que tiene lugar la reacción de síntesis.

Por otro lado, como ya se ha mencionado, la presencia de ligandos es otra de las muchas diferencias entre clústeres y nanopartículas, puesto que los clústeres de tamaño pequeño son estables desnudos en disolución sin necesitar la presencia de ningún ligando protector. Además, es necesario tener en cuenta que, durante el proceso de formación de nanopartículas, se pueden obtener también clústeres estables en disolución que pueden catalizar la propia reacción de formación de nanopartículas, tal como se demostrará en la presente tesis

doctoral. Este hecho implica también una diferencia fundamental del comportamiento de las nanopartículas y clústeres, ya que, estos últimos se forman de manera espontánea y no a través del crecimiento sobre núcleos. Ello implica que, contrariamente a los núcleos, un clúster estable de, por ejemplo, dos átomos (Ag_2), una vez formado será difícil que se transforme en otro mayor, puesto que se encuentra en un mínimo de energía, es decir, no es un centro de nucleación. Para que ello ocurriese, los clústeres estables de menor tamaño tendrían que superar dicha barrera energética romper sus enlaces covalentes y recombinarse con más átomos formados en la reacción para dar lugar a clústeres de mayor atomicidad. Teniendo en cuenta la gran estabilidad y la energía intrínseca a los enlaces covalentes de los clústeres este proceso resultaría muy poco favorable. Por ello, aquellos clústeres formados en una síntesis permanecerán en ella sin alteraciones, siendo capaces de soportar condiciones adversas como altas temperaturas o valores de pH extremos.





4.TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA-VISIBLE

La espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica de caracterización no invasiva, basada en la interacción de la radiación con la materia. Se puede definir como una técnica sencilla que resulta de gran utilidad para muchos análisis rutinarios.

Cuando las moléculas absorben diferentes tipos de radiaciones, estas inducen diferentes comportamientos en las moléculas. En el caso concreto de la radiación con energías en el visible y el UV, la interacción da lugar a transiciones electrónicas entre los niveles de energía de las moléculas. En el caso de los átomos, dichas transiciones dan lugar a bandas de absorción estrechas y localizadas en determinadas longitudes de onda, que corresponden con la diferencia de energía entre los niveles electrónicos entre los que tiene lugar la transición. Sin embargo, como las moléculas poseen niveles rotacionales y vibracionales superpuestos con los niveles de energía electrónicos, esto da lugar a un ensanchamiento y la formación de bandas, cuyo ancho aumenta en disolución debido a las interacciones soluto-disolvente.

Como cada compuesto se caracteriza por poseer diferentes niveles de energía, esto da lugar a que las bandas de absorción obtenidas sean específicas de cada compuesto, pudiéndose emplear para su identificación. De este modo, aunque no posee la especificidad de la radiación de IR, esta técnica resulta de utilidad para la caracterización e identificación de diferentes compuestos tanto orgánicos como inorgánicos⁵⁴.

El funcionamiento de la técnica se basa en hacer pasar la irradiación a través del analito en cuestión. Este puede interactuar con

la luz y absorber un fotón dando lugar al paso de un electrón desde el estado fundamental al excitado, siempre que la energía de la irradiación sea igual o superior a la diferencia de energía entre los niveles entre los que ocurre la transición. Por otro lado, los fotones también pueden ser dispersados sin producir ningún tránsito electrónico, simplemente desviando la trayectoria de la luz incidente.

Los resultados obtenidos en este análisis se presentan en un espectro, es decir, como un gráfico donde se representa la radiación absorbida o absorbancia frente a la longitud de onda de la irradiación. La absorbancia se puede definir como el logaritmo de la transmitancia con signo negativo:

$$A = -\log T$$

La transmitancia se puede definir como la fracción de radiación incidente de una longitud de onda determinada que atraviesa el analito sin ser absorbida. Es decir, es la relación entre la intensidad de luz incidente y la que atraviesa la muestra y llega al detector:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La absorbancia de la muestra está relacionada con: 1) el camino óptico, es decir, el recorrido que realiza la luz a través del analito; 2) el coeficiente de extinción molar, que es característico de cada especie; y 3) la concentración de la muestra. La relación de la absorbancia con estos tres factores es lineal y viene definida por la conocida ley de Lambert-Beer⁵⁵:

$$A = \varepsilon C b$$

Donde:

- A es la absorbancia
- ε es la absorptividad molar
- C es la concentración
- b es el camino óptico

Esta técnica será ampliamente utilizada a lo largo del presente trabajo, puesto que, como se ha mencionado en la introducción, permite identificar de una manera sencilla la presencia de nanopartículas y clústeres, a la vez que, en determinados casos, diferenciar clústeres según sus tamaños.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

Los fenómenos de fotoluminiscencia ocurren cuando una molécula en estado excitado pierde su energía total o parcialmente mediante la emisión de fotones⁵⁶. Los procesos de desactivación del estado excitado se pueden distinguir en dos tipos principales: radiantes y no radiantes. En el primero de ellos, lo que sucede es que la molécula se relaja hasta su estado fundamental mediante la emisión de fotones. Estas transiciones pueden tener lugar entre estados de la misma multiplicidad, lo cual da origen a la fluorescencia, o entre estados de diferente multiplicidad (conocidas como, transiciones prohibidas), produciéndose el fenómeno de fosforescencia. Ambos mecanismos se muestran de una manera visual en el conocido diagrama de Jablonski (Figura 16). La fluorescencia es un proceso más rápido, del orden de nanosegundos, mientras que el de la fosforescencia puede alcanzar una duración del orden de microsegundos.

En el presente trabajo nos centraremos fundamentalmente en los fenómenos de fluorescencia, que es una característica de los clústeres cuánticos atómicos. Este hecho hace esta que técnica pueda ser de gran utilidad, puesto que muestra más especificidad que la espectroscopia de absorción UV-Vis y, además, es más sensible, por lo que es capaz de detectar analitos en muy bajas concentraciones.

En la espectroscopia de fluorescencia, el espectro de emisión representa la intensidad de la fluorescencia de una muestra a diferentes longitudes de onda cuando ha sido excitada a una longitud de onda fija. Por el contrario, en un espectro de excitación se representa la intensidad de fluorescencia para longitudes de onda fija al aplicarse diferentes longitudes de onda de excitación. La comparación de ambos espectros da lugar a una valiosa información sobre el sistema estudiado.

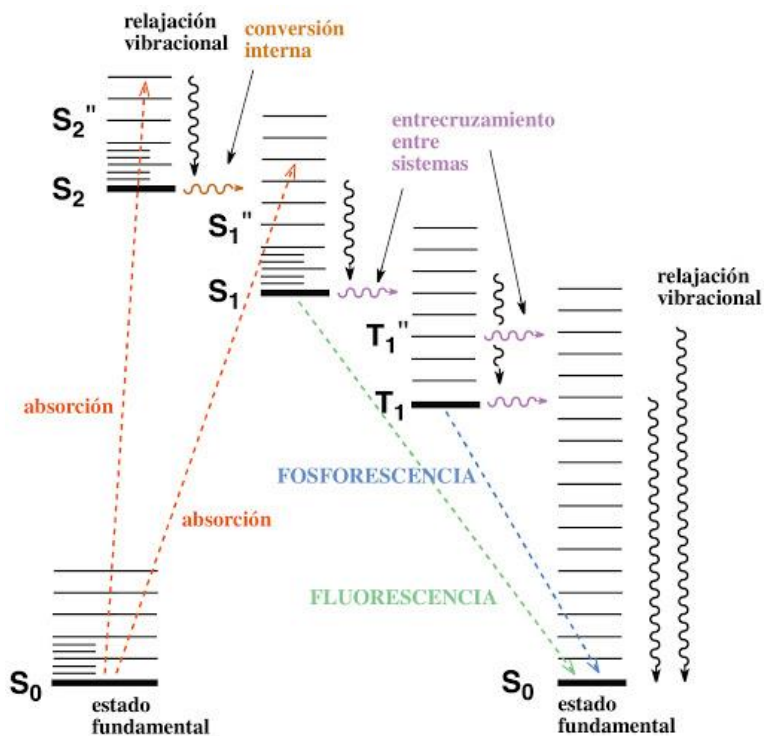


Figura 16. Diagrama de Jablonski en el cual se muestran los fenómenos de fluorescencia (desactivación entre estados de la misma multiplicidad) y de fosforescencia (desactivación entre estados de diferente multiplicidad). Imagen con Creative Commons obtenida de ub.edu.es con licencia CC BY-NC-SA 3.0.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-OES)

Esta técnica tiene como finalidad principal la cuantificación de una amplia gama de elementos químicos, aunque, en ocasiones, puede ser empleada también para la determinación rápida en análisis cualitativos.

El fundamento de esta técnica se basa en la emisión espontánea de fotones por átomos que previamente han sido excitados por un plasma de argón de alta temperatura (aproximadamente 6800 K). Dicha emisión genera una señal a unas longitudes de onda determinadas y específicas de cada elemento, lo que se conoce como espectro de líneas de emisión, siendo además la señal obtenida proporcional a la concentración de ese elemento.

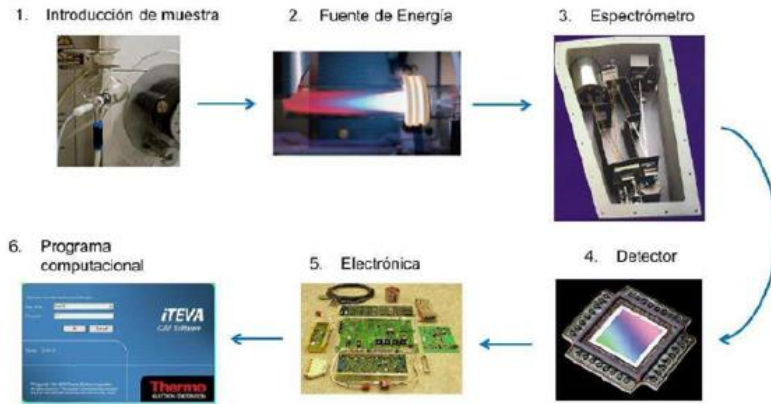


Figura 17. Esquema simplificado de los componentes de un ICP-OES distribuidos en función del camino que sigue la muestra hasta que se obtiene su concentración. Obtenida de: Estudio de los contenidos de elementos inorgánicos de interés ambiental en suelos afectados por derrames de combustibles derivados de petróleo. Imagen obtenida de la referencia 57 protegida con Creative Commons con licencia CC BY-NC-ND 4.0.

En esta técnica la muestra, en forma líquida, se pasa -por medio de una bomba peristáltica- hasta el nebulizador, en donde se transforma en un aerosol mediante un flujo de argón. Este aerosol se transporta luego hacia la zona de ionización, en el cual hay un plasma a altas temperaturas (aproximadamente 8000K). Bajo estas condiciones los átomos de la muestra se ionizan/excitan y, al volver a su estado fundamental, emiten una radiación a longitudes de onda específicas que es medida a través de un sistema óptico. Finalmente, un detector mide la intensidad de las radiaciones emitidas que dependen de la concentración de cada elemento en la muestra⁵⁷. Cabe destacar que, previamente a las mediciones de los analitos en cuestión, es necesario realizar un calibrado con patrones de concentración conocida.

Las ventajas que ofrece la espectroscopia ICP-OES son significativas, puesto que -debido a las altas temperaturas alcanzadas- se reducen en gran medida las interferencias. Además, se consigue una gran sensibilidad, del orden de partes por billón⁵⁸ (ppb), así como un amplio intervalo dinámico lineal que permite realizar calibrados que

abarcan varios órdenes de magnitud. Por otro lado, permite la determinación simultánea de varios elementos con volúmenes de muestra muy reducidos, así como cuantificar elementos no metálicos, tales como cloro, bromo o azufre.

4.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-MS)

La espectrometría de masas ICP-MS es una técnica basada en la sinergia entre dos grandes métodos como son la espectrometría de masas y la atomización con plasma acoplado por inducción, con el fin de conseguir una técnica avanzada de cuantificación elemental.

La espectrometría de masas, por sí sola, representa una técnica excepcional para la identificación unívoca de compuestos, basada en la fragmentación de las moléculas y su posterior detección en función de su relación masa/carga (m/z). Sin embargo, en ICP-MS, la espectrometría de masas se usa a nivel atómico y no molecular, lo cual marca una diferencia sustancial entre las dos metodologías. De esta forma, se pueden cuantificar los elementos en función de los diferentes isótopos⁵⁹ con gran exactitud.

Su funcionamiento consiste en, primero, nebulizar la muestra y atomizarla en una antorcha a elevadas temperaturas (igual que en el caso del ICP-OES) y luego separar los elementos en un analizador cuadrupolar para su detección y cuantificación.

Esta técnica presenta grandes ventajas puesto que su sensibilidad es extremadamente alta, pudiendo llegar a la detección de partes por trillón (ppt) o incluso, bajo ciertas condiciones, partes por cuatrillón (ppq). Además, permite la detección simultánea de una amplia variedad de elementos.

4.5. ELECTRODO SELECTIVO DE IONES (ISE)

El electrodo selectivo de iones (ISE) consiste en un transductor, o sensor electroquímico, que transforma la actividad de un ion específico en disolución, en una señal eléctrica que se puede medir con un voltímetro o con un conductivímetro. La técnica permite la cuantificación de los iones presentes en la muestra a analizar utilizando la ecuación de Nerst⁶⁰:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$$

Donde:

- E es el potencial medido experimentalmente
- E^0 es el potencial en condiciones estándar (tabulado)
- R es la constante de los gases
- T es la temperatura
- n es la cantidad de electrones que participan en la reacción expresada en número de moles
- F es la constante de Faraday
- $\ln(Q)$ es el logaritmo neperiano del cociente de las concentraciones involucradas en el proceso electroquímico

El electrodo selectivo de iones consta de una parte que funciona como sensor, constituida por una membrana específica que permite el paso selectivo del ion que se quiere cuantificar. Esta separación, junto con un electrodo de referencia, permiten cuantificar la concentración del ión a analizar en períodos cortos de tiempo. Las membranas pueden ser de cuatro tipos diferentes: de vidrio, de estado sólido, líquidas y de electrodos compuestos.

Hay que tener en cuenta que las medidas realizadas con esta técnica dependen de un gran número de factores, tales como, por ejemplo: la temperatura o el pH. Pequeñas variaciones de estos parámetros pueden influir de manera decisiva en el resultado, por lo que es conveniente un preciso control de estos. Además, es necesario calibrar el equipo con frecuencia para asegurar buenos resultados y, por supuesto, las condiciones de calibración deben coincidir con las de medida de la muestra.

Esta técnica ha sido de gran utilidad en el desarrollo de la presente tesis, puesto que permite la cuantificación de los iones metálicos presentes en las muestras de clústeres, ya que estos iones pueden afectar negativamente a sus propiedades.

4.6. LIOFILIZACIÓN

Esta técnica fue diseñada para la deshidratación de una gran variedad de sustancias sin alterar la estructura fisicoquímica del material.

Aunque inicialmente fue diseñada para la conservación de alimentos, actualmente se utiliza en una gran variedad de campos.

El funcionamiento de la liofilización consta de una sucesión de pasos: en primer lugar, la muestra se congela a bajas temperaturas (sobrecongelación), a continuación, se elimina el disolvente congelado mediante sublimación en condiciones de vacío, hasta un contenido de disolvente de aproximadamente un 15% (sobre su peso húmedo) y, por último, se produce la desorción o deshidratación evaporativa, donde el contenido en disolvente se reduce hasta aprox. 2%. De esta forma, se obtiene un producto seco que debe ser almacenado en condiciones controladas.

El proceso de sublimación se basa en la presión de vapor del agua, pues cuando ésta se mantiene por debajo de 4,58 torr y el producto se calienta, ocurre la sublimación directa sin que se produzca la fusión^{61,62}.

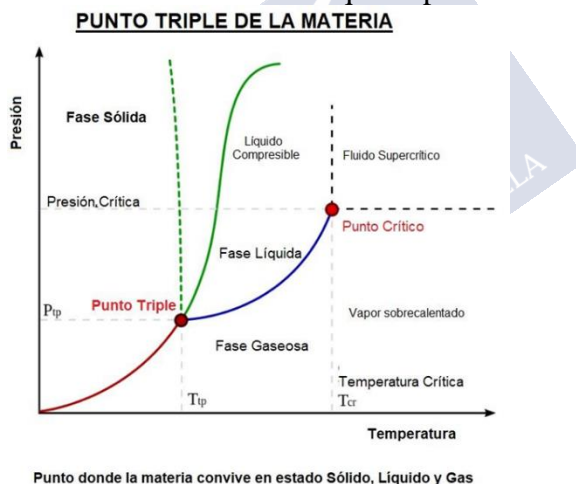


Figura 18. Diagrama de fases del agua en el que se muestra el fenómeno de la sublimación del hielo. Imagen protegida con Creative Commons obtenida de Wikipedia.org bajo licencia CC-BY-SA

Esta técnica será de gran utilidad a la hora de concentrar las muestras de clústeres obtenidas intentando alterar lo mínimo posible la matriz inicial.

5. PROPIEDADES CATALÍTICAS DE LOS CLÚSTERES DE PLATA

Como se ha visto hasta el momento, los clústeres presentan un gran número de propiedades y aplicaciones que los distinguen como materiales únicos y este capítulo se centra en una de ellas, el efecto catalítico. Teniendo en cuenta que su estructura electrónica se asemeja al de las moléculas, alejándose claramente del comportamiento característico de los metales, sus propiedades abarcan campos muy diversos. Especialmente merecen ser destacadas sus aplicaciones como catalizadores en una gran variedad de reacciones, consiguiéndose en muchos casos aumentar de forma apreciable la selectividad de las reacciones^{26,63-66}. En nuestro caso, estudiaremos la catálisis del crecimiento de nanopartículas mediante clústeres de Ags.

Respecto a la síntesis de nanopartículas, igual que para la síntesis de clústeres, existen también dos métodos principales de obtención. Uno de ellos es descendente (*top-down*) y consiste en reducir el tamaño, a partir del material en estado masivo, para obtener el tamaño de nanopartícula deseado. Por otro lado, se encuentra el método ascendente (*bottom-up*), que consiste en la reducción de una sal metálica, normalmente en presencia de un agente estabilizante, para obtener nanopartículas de tamaño controlado. En el presente caso, nos referiremos a la catálisis de formación de nanopartículas mediante un método ascendente.

Tal y como se ha especificado en la introducción, la formación de clústeres estables no se puede explicar mediante la teoría de nucleación y crecimiento, sino que se debe acudir a la mecánica cuántica para

justificar su enorme estabilidad. En cambio, en el caso de las nanopartículas que, como ya se ha visto, presentan un carácter metálico, esta teoría es perfectamente válida. De esta forma, la presencia de los clústeres, gracias a su capacidad catalítica, pueden contribuir de manera significativa a alcanzar el radio crítico en menor tiempo, aumentando así -de forma autocatalítica- la velocidad de síntesis. Además, como ya se ha mencionado en la introducción, la capacidad catalítica de los clústeres afecta también al crecimiento de las nanopartículas, no solo acelerando el proceso sino también conduciendo a diferentes formas y tamaños^{63,67-70}. En el presente capítulo se estudiará en detalle este efecto de los clústeres en la síntesis de nanopartículas. Es importante destacar que, para la reacción de formación de nanopartículas, la energía de activación se supera una vez alcanzado el radio crítico, momento a partir del cual la reacción es espontánea. Es decir, que fuerza motriz de la reacción es suficiente para llevar el sistema desde el máximo de energía (reactivos) hasta el mínimo de energía (productos).

Existen, por tanto, una gran variedad de rutas sintéticas para la obtención de nanopartículas metálicas, entre las que destacan dos métodos principales: la reducción química^{69,71,72} y la fotorreducción⁷³⁻⁷⁶ de sales metálicas. Esta última ha adquirido una relevancia mayor en los últimos años, especialmente para la síntesis de nanopartículas de plata. Es por ello por lo que en el presente trabajo se ha optado por emplear esta última técnica como método de síntesis de nanopartículas en un medio orgánico, como es el acetonitrilo. Además, esta síntesis sirve como un estudio previo al diseño de una síntesis fotoquímica de clústeres, que será desarrollada en el próximo capítulo. Este método se fundamenta en el aprovechamiento de la luz como fuente de energía para la reducción de iones plata y la posterior formación de nanopartículas, que serán estabilizadas mediante un agente protector, el acetato de tetrabutilamonio.

En primer lugar, la síntesis será estudiada sin la adición de clústeres y se observará cómo evoluciona el crecimiento a lo largo del tiempo. Hay que tener en cuenta que, al reducirse la plata, se pueden formar clústeres simultáneamente a la formación de nanopartículas. Aunque la concentración de clústeres sea muy pequeña, debido a su gran eficiencia catalítica, puede provocar cambios notables en el crecimiento de las

nanopartículas. Teniendo esto en cuenta, se estudiarán a lo largo de este capítulo cómo afecta la irradiación en la síntesis utilizando luz de diferentes longitudes de onda: ultravioleta y visible. Por ser la radiación UV de mayor energía, la síntesis será más rápida que cuando se utilice luz visible, de energía más baja.

Por otro lado, tanto la susceptibilidad de las sales de plata a su reducción como la gran estabilidad de los clústeres, debido a la presencia del HOMO-LUMO gap, hace posible que la propia sal comercial empleada en la síntesis de nanopartículas pueda contener una cantidad, no conocida, de clústeres que afecte a la velocidad de formación de las nanopartículas. Por ello, uno de los objetivos de este capítulo será la confirmación de la presencia de clústeres en la sal metálica comercial, en este caso acetato de plata. Por último, se llevará a cabo un estudio de la aplicación de la catálisis por clústeres en el crecimiento de nanopartículas en la cuantificación sencilla de clústeres.

5.1 METODOLOGÍA

5.1.1. Materiales

Los reactivos empleados en la síntesis de nanopartículas son:

- Acetato de plata, $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- Acetato de tetrabutilamonio (TBAA) 97% (Sigma-Aldrich)
- Acetonitrilo para HPLC $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)

Las fuentes de irradiación utilizadas son:

- Como fuente de luz UV se ha empleado una lámpara tipo lápiz suministrada por Pen Ray® (S/N: 90-0012-01 0210) que emite un espectro de mercurio con un máximo de intensidad a 254nm. La lámpara alcanza una intensidad máxima de 2-4,1 mW/cm² situada a una distancia de 5cm.
- Como fuente de luz Visible se ha usado una bombilla de filamento de tungsteno de 60W de potencia

Se han necesitado los siguientes materiales y equipos:

- Pipetas automáticas (0,2 μ L-5mL Eppendorf)
- Placa agitadora (Stuart CC162)

- Balanza analítica (Mettler AT100)
- Espátula
- Filtros de membrana PVDF 0,45 μ m (Merk Millipore)

Las síntesis fueron caracterizadas mediante un espectrofotómetro de absorción UV-Vis JASCO V-750, utilizando una cubeta de cuarzo para UV-Vis de 10x10 mm QS.

5.1.2. Condiciones de síntesis

Las condiciones de síntesis de nanopartículas se detallan en la siguiente tabla:

Reactivos/Disolvente	Cantidad
Acetato de plata	0,463 mM
Acetato de TBA	8,1 mM
Acetonitrilo (disolvente)	50 mL

Tabla 1 Reactivos y disolvente utilizados, así como las cantidades empleadas para la síntesis fotoquímica de nanopartículas de plata.

5.1.3 Estudio del efecto de la energía de irradiación

Se ha estudiado en primer lugar el tiempo de irradiación, tanto con luz UV como con luz visible. Los experimentos realizados fueron los siguientes:

Experimento 1	Irradiación UV 30 min
Experimento 2	Irradiación UV 15 min Irradiación visible 4 horas
Experimento 3	Irradiación UV 5 min Irradiación visible 48 horas
Experimento 4	Irradiación visible durante 6 días

Tabla 2. Condiciones de los diferentes experimentos realizados para el estudio del efecto de la luz en el crecimiento de nanopartículas.

5.1.4. Estudio del efecto del filtrado de muestras

Para el estudio del efecto del filtro se han empleado:

- Filtros de jeringa de Acrodisc® de 13mm de diámetro y 0,2 μm de poro de membrana de GHP (P/N 1860055959) de la casa Waters.
- Filtros de jeringa de Acrodisc® de 13mm de diámetro y 0,45 μm de poro de membrana de PVDF (P/N 4457T).

El estudio se realiza utilizando filtros de GHP y se procede de la siguiente forma: primero se filtra la mezcla de síntesis (Tabla 1) y se procede a irradiar con luz visible, juntamente con una mezcla de síntesis sin filtrar (experimento 4 de la Tabla 2).

5.1.5 Estudio de la influencia de la concentración de clústeres en el crecimiento de nanopartículas

Posteriormente, se realiza un estudio de la influencia de los clústeres en el crecimiento de nanopartículas, para lo cual se utiliza una muestra de clústeres de plata bien caracterizada (proporcionada por la doctora Shahana Huseyinova, del grupo de investigación en el que se enmarca la presente tesis doctoral). Esta muestra presenta una concentración de clústeres de Ag_5 (0,88mg/L) y está dispersa en acetonitrilo, que es el disolvente utilizado en la síntesis de nanopartículas propuesta en este trabajo. Para dicho estudio se mezclaron los reactivos y disolventes descritos en la Tabla 1. Dicha mezcla se filtra previamente (para eliminar los posibles clústeres presentes en la sal de plata comercial) y a continuación se añaden diferentes cantidades de la muestra de clústeres, tal como se muestra en la Tabla 3.

Las síntesis de nanopartículas se realizaron irradiando las muestras con luz visible durante 48h y, a continuación, se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Vis. Teniendo en cuenta que las nanopartículas de plata presentan una banda plasmónica a 420nm, se puede establecer una relación entre la absorbancia y la concentración de los clústeres añadidos, tal y como veremos a continuación.

Experimento	Cantidad de muestra con clústeres (μL)	Concentración final de Ag_5 (ppm)
Blanco sin filtrar	0	Desconocida
1	100	0,00022
2	200	0,00044
3	1000	0,0022

Tabla 3. Concentración de Ag_5 añadida en la síntesis para el estudio del crecimiento de nanopartículas

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.1. Estudio del efecto de la energía de irradiación

En primer lugar, se ha estudiado el efecto de la longitud de onda de irradiación en la síntesis. Como se puede observar para las primeras

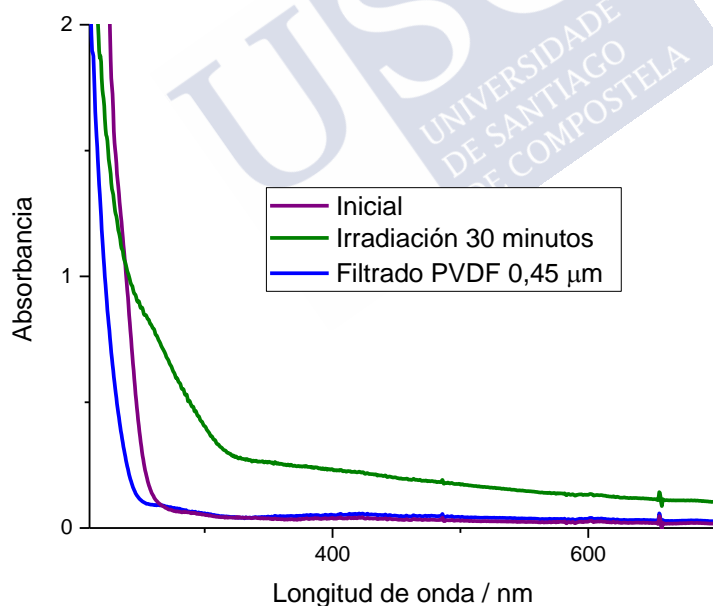


Figura 19. Espectro UV-Vis de la síntesis de nanopartículas de plata en acetonitrilo irradiada durante 30 minutos, con posterior filtrado.

condiciones del experimento 1 -Tabla 2- (Figura 19), en 30 minutos no

solo se advierte la presencia de la banda plasmónica, sino que también se observa una gran dispersión de la luz a longitudes de onda menores, que se puede explicar por la presencia de partículas de gran tamaño que se han producido por la irradiación de la muestra. Como se puede observar en el espectro, en la muestra final sometida a filtración (filtro de PVDF de $0,45\ \mu\text{m}$) se observa la desaparición de la dispersión de luz y solo se detecta una pequeña banda plasmónica debida a las nanopartículas más pequeñas que permanecen en disolución, indicando que las partículas formadas eran mayoritariamente de un tamaño superior a 450nm y que fueron retenidas en el filtro.

La rápida formación de partículas se puede explicar por haberse utilizado radiación UV de gran energía (254nm), así como haberse utilizado un prolongado tiempo de irradiación (30 minutos). Por lo

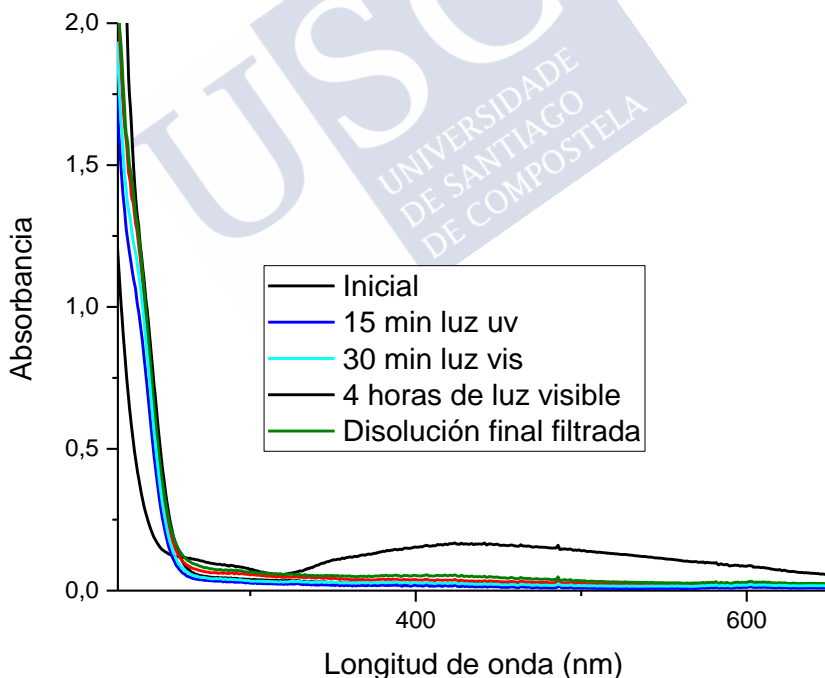


Figura 20 Espectro UV-Vis de la muestra irradiada con lámpara de 254nm durante 15 minutos y posterior exposición a la luz visible durante 4 horas.

tanto, es necesario reducir la velocidad de reacción para que la síntesis sea más lenta y evitar la formación de grandes partículas en el medio de reacción.

A continuación, en el experimento 2 -Tabla 2-, se estudia la reacción con irradiación ultravioleta durante 15 minutos y se observa que en ese tiempo no se forman nanopartículas, tal y como se aprecia en la Figura 20. Para continuar la reacción, pero con una cinética más lenta, se irradia la muestra con luz visible y se observa que, al cabo de 4 horas, aparece ya una banda plasmónica muy ancha y pronunciada. En este caso, nuevamente, se forman partículas de gran tamaño, tal y como se confirma una vez que se filtra esa muestra con un filtro PVDF de $0,45 \mu\text{m}$, desapareciendo la correspondiente banda plasmónica. Se

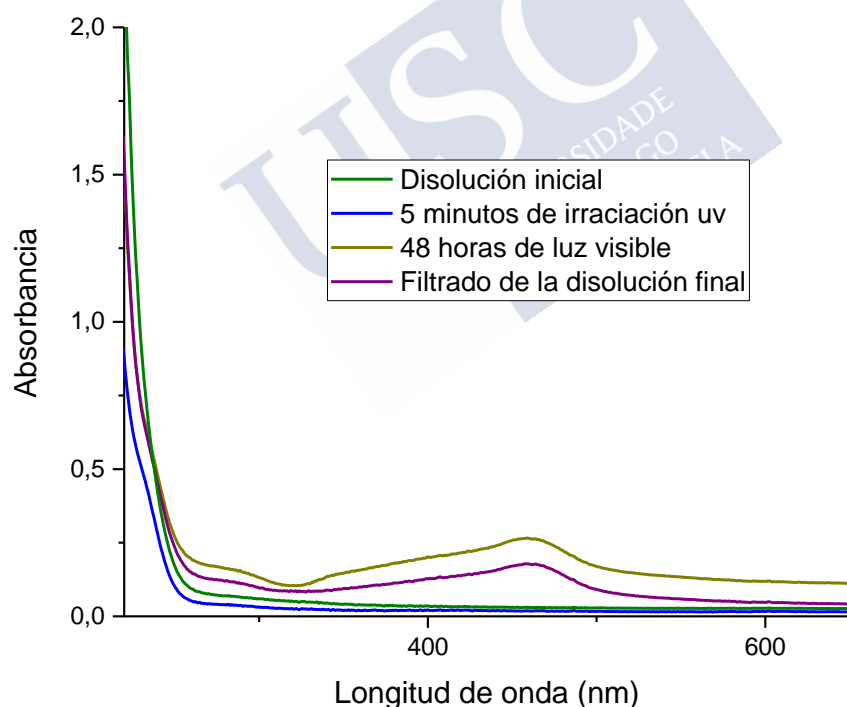


Figura 21. Espectro UV-Vis de la síntesis después de haber sido irradiada durante 5 minutos con la lámpara de 254nm y posterior exposición a la luz visible durante 48h

podría pensar entonces que en la primera irradiación se forman clústeres que, después son excitados con luz visible y fotocatalizan la reducción de la Ag^+ . En este caso, los clústeres son capaces de catalizar la reducción llegando a producir en 4 horas partículas de gran tamaño, tal y como se había conseguido en el caso anterior con la acción de la lámpara de 254 nm a los 30 minutos.

Con el fin de estudiar cómo la concentración de clústeres afecta al crecimiento de nanopartículas, se hizo una prueba (experimento 3), en la cual solo se irradia con la lámpara ultravioleta durante 5 minutos y se deja la disolución a la luz visible para observar si hay evolución. Como se puede observar en la Figura 21 el espectro ultravioleta muestra una banda plasmónica a las 48 horas de exposición a la luz visible. Por tanto, se puede observar cómo, incluso a bajas concentraciones de clústeres, la capacidad catalítica sigue siendo notable. En este caso el crecimiento de las nanopartículas es más lento, por ello, después de filtrar la muestra con filtro GHP de $0,2 \mu\text{m}$ se mantiene en disolución todavía una gran cantidad de nanopartículas, puesto que la velocidad de reacción más lenta favorece la formación de nanopartículas de menor tamaño. Obteniéndose, en este caso, nanopartículas estables en disolución de un tamaño inferior a $\approx 200\text{nm}$.

Por último, se llevó a cabo otra prueba (experimento 4) donde la mezcla de síntesis estaba solo expuesta a la luz visible. En este caso, como se puede observar en la Figura 22, a los 3 días se comienza a apreciar la banda plasmónica y, a los seis días, ya se puede ver claramente una banda plasmónica de gran tamaño, lo cual indica una alta concentración de nanopartículas. Este resultado indica la presencia de clústeres antes de comenzar a irradiar, es decir, sugiere su presencia en la sal comercial.

Se ha conseguido, por tanto, la síntesis de nanopartículas de manera controlada con la acción de luz visible combinada con luz ultravioleta gracias a la acción catalítica de los clústeres. Además, a pesar de que estas son síntesis lentas con un largo tiempo de exposición a la luz, se obtienen nanopartículas exclusivamente con luz visible y con un costo económico menor y de manera eficiente.

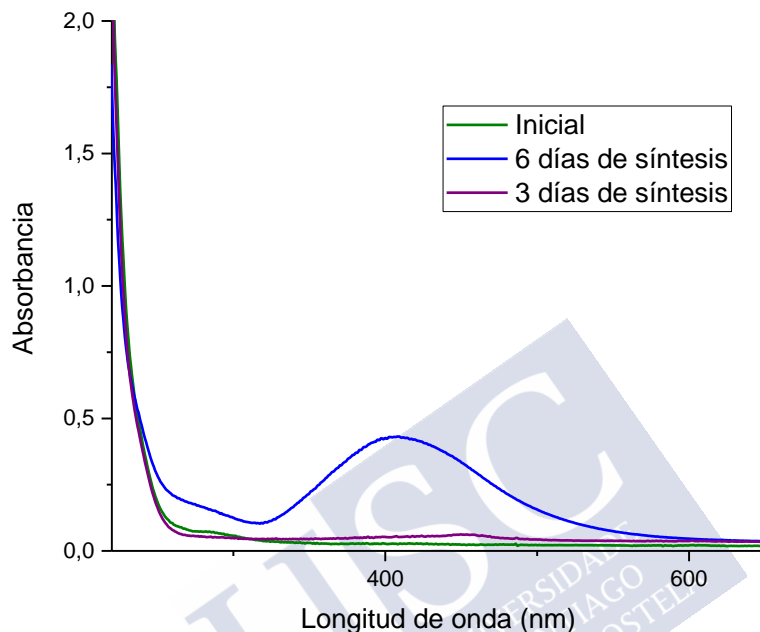


Figura 22. Espectro UV-Vis de la síntesis después de haber sido expuesta a la luz visible durante 6 días

5.2.2. Estudio del efecto de filtrado

Llegados a este punto se ha comprobado que la presencia de los clústeres, tal y como se predecía, afecta a la velocidad de crecimiento de las nanopartículas. La cuestión que nos podemos plantear ahora es: los clústeres presentes en la síntesis y responsables de la catálisis, ¿se forman tras la irradiación o proceden de la sal metálica comercial?

Tras contemplar la posibilidad de que la propia sal, en este caso acetato de plata, pueda contener clústeres de pequeño tamaño que afecten a la síntesis de nanopartículas, se decidió confirmar su presencia en la sal metálica comercial. Experimentos realizados anteriormente en el laboratorio de investigación en el que se enmarca la presente tesis, mostraron que, al filtrar las síntesis de clústeres de plata, la

concentración de éstos decrecía considerablemente, especialmente en los filtros GHP de 0,2 μm . A pesar del hecho de que el tamaño del poro es muy superior al tamaño del clúster, con lo cual los clústeres deberían atravesar la membrana del filtro sin ningún problema, esto no ocurre. Esto parece indicar que los clústeres muestran gran afinidad por el material del filtro quedándose retenidos en la membrana.

De este modo, aprovechando este hecho, se procede al filtrado de las mezclas de síntesis antes de la irradiación con ese tipo de filtro para intentar separar los posibles clústeres presentes en la sal metálica comercial, quedándose retenidos en la membrana del filtro, lo cual conllevaría un efecto de ralentización de la síntesis de las nanopartículas. Así, la mezcla de síntesis inicial se filtra tal y como se describe en el apartado de metodología. Como se puede observar Figura 23 existe una notable diferencia entre el blanco y la muestra filtrada. Esta última no muestra la presencia de nanopartículas hasta los 12 días de irradiación con luz visible, que es el doble de tiempo de lo que necesita la síntesis sin filtrar. Este hecho nos muestra claramente que la propia sal comercial presenta una cantidad suficiente de clústeres que puede afectar de forma notable a la velocidad de formación de nanopartículas.

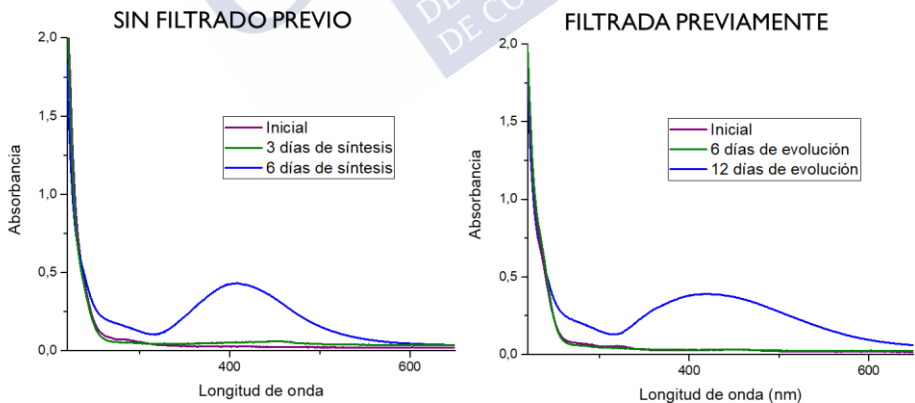


Figura 23. Espectros UV-Vis de la síntesis de nanopartículas en acetonitrilo sin irradiación ultravioleta, solo con el efecto de la luz visible. A la izquierda se muestra el espectro de la síntesis sin filtrar inicialmente y, a la derecha, la síntesis previamente filtrada con filtro GHP de 0,2 μm .

Con todo esto se puede demostrar de una manera sencilla como las sales comerciales de plata presentan clústeres de pequeño tamaño, pero suficientemente grande como para absorber luz visible (ver Figura 9), que pueden dar lugar a efectos catalíticos en el crecimiento de nanopartículas. El siguiente aspecto por considerar es el de poder utilizar esta catálisis para cuantificar la concentración de clústeres que posee una determinada sal comercial, al tiempo que nos permitirá realizar las síntesis de nanopartículas de una manera más controlada.

5.2.3 Estudio de la influencia de la concentración de clústeres en el crecimiento de nanopartículas

¿Cómo se podría estimar la concentración de clústeres presentes en la sal? Para ello, se ha propuesto un método basado en la ley de Lambert

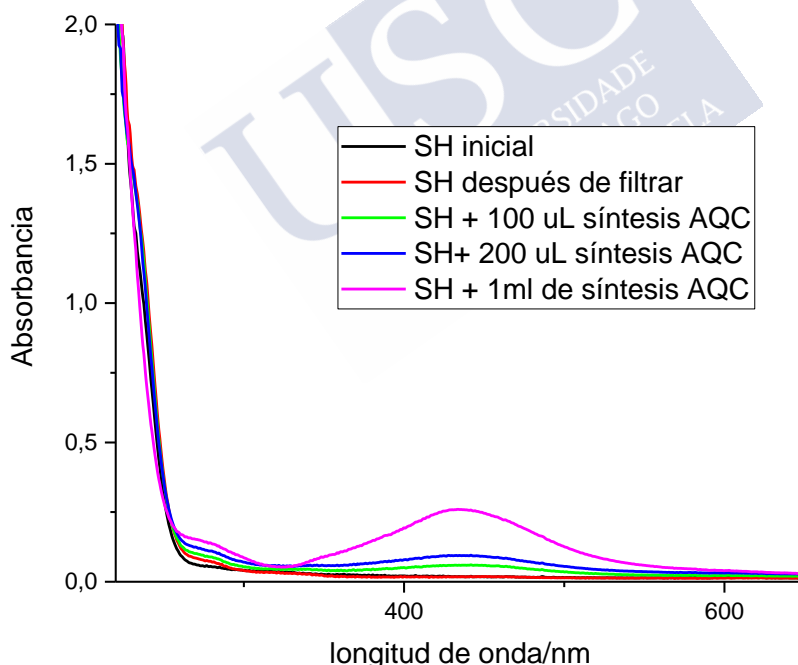


Figura 24. Espectro UV-Vis de la síntesis de nanopartículas tras 48 horas de exposición a la luz visible con diferentes concentraciones iniciales de clústeres de Ag5

Beer, explicada en el apartado de caracterización de esta tesis, que relaciona directamente la absorbancia con la concentración. De este modo si se estudia el crecimiento de nanopartículas, con diferentes concentraciones conocidas de clústeres, se podría establecer una relación entre la absorbancia de la banda plasmónica de las nanopartículas y la concentración de clústeres en disolución.

Cabe destacar que la mezcla de síntesis debe ser filtrada inicialmente para eliminar al máximo los clústeres presentes en la sal comercial, antes de añadir la concentración conocida de clústeres.

La muestra de clústeres empleada se ha especificado en la metodología y presenta una concentración de 0,88 mg/L de clústeres de Ag₅, de la cual se añaden diferentes cantidades lo que da lugar a diferentes concentraciones finales de clústeres en las muestras. Tras 48h de exposición a la luz visible se realiza un espectro UV-Vis y, tal y como se muestra en la Figura 24, se observa una mayor absorbancia cuanto mayor es la cantidad de clústeres añadida a la disolución.

Concentración AQC (mg/L)	Absorbancia
0	0,019
0,00022	0,05
0,00044	0,09
0,0022	0,26

Tabla 4. Relación de la absorbancia a 420nm con la concentración de AQC de plata en disolución añadidos al inicio de la síntesis.

Se puede deducir entonces que existe una clara relación entre la concentración de clústeres añadidos en las disoluciones iniciales y la velocidad de crecimiento de nanopartículas, determinada por la absorbancia correspondiente a la banda plasmónica de las nanopartículas obtenidas al cabo de 48h. En la Figura 25 se puede ver

asimismo que esta relación es lineal y es debida al efecto fotocatalítico de los clústeres, que absorben luz visible.

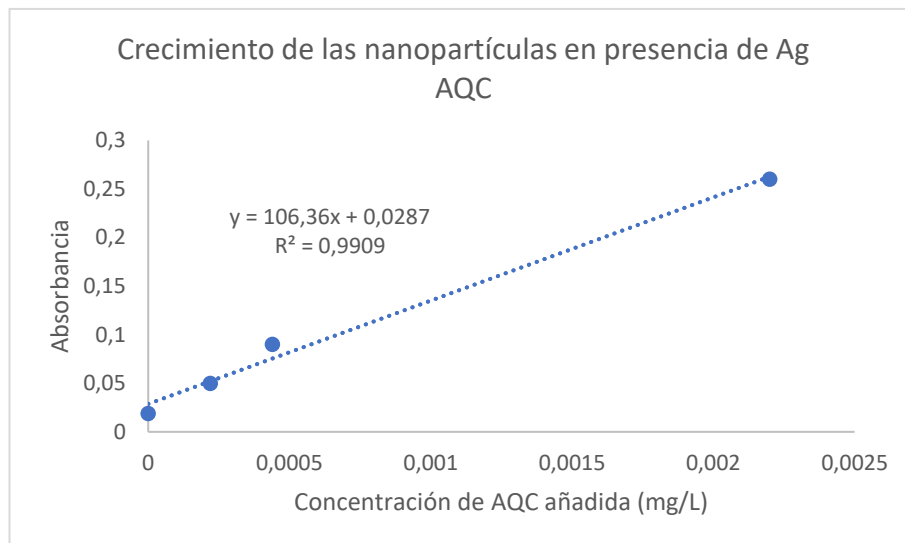


Figura 25. Estudio de la variación de la absorbancia de las nanopartículas de plata formadas con la concentración de clústeres de Ag5 añadidos a la disolución inicial.

Una vez realizado este calibrado, para determinar la concentración de clústeres catalíticos en la sal comercial se preparó un blanco de acetato de plata sin filtrar y se estudió el crecimiento de nanopartículas en dicho blanco. Tal y como se puede ver en la Figura 26 se observa la formación de una débil banda plasmónica con una absorción de 0,046 al cabo de 48h. Teniendo en cuenta la recta de calibrado de la Figura 25 podemos calcular la concentración de clústeres catalíticos de plata presentes inicialmente en la sal. Para este caso en concreto, la concentración obtenida es de $1,62 \times 10^{-4}$ mg/L, es decir una concentración de $3,01 \times 10^{-10}$ M, lo que nos indica la gran actividad

catalítica que poseen los clústeres puesto que, incluso a niveles de concentraciones nanomolares, muestran una clara capacidad catalítica.

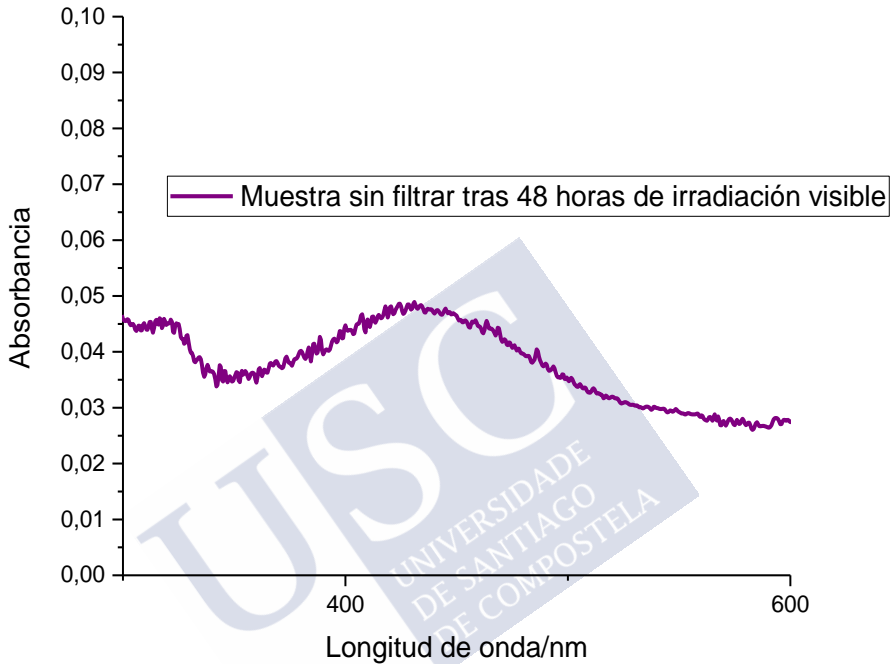


Figura 26. Espectro UV-Vis de la reacción de formación de nanopartículas tras 48h horas irradiación con luz visible de la muestra sin filtrar, considerada como blanco en el estudio del efecto de los clústeres al crecimiento de las nanopartículas.

La presencia de estas concentraciones de clústeres catalíticos en las sales de plata comerciales tiene una especial implicación en la síntesis de nanoestructuras anisotrópicas. En efecto, aunque la influencia⁷⁷ de las sales de plata en la formación de nanocilindros de oro fue desarrollada hace casi 20 años por El-Sayed et al.⁷⁸ y ha sido objeto de numerosas investigaciones en todos estos años, los mecanismos implicados en la rotura de simetría que parece inducir la presencia de

las sales de plata en la reacción de formación de las nanoestructuras de oro están todavía lejos de ser comprendidos⁷⁹⁻⁸¹. Hace algunos años⁸² nuestro grupo propuso la idea de que los clústeres catalíticos, que se podrían formar en la reducción de las sales de plata, utilizadas en la síntesis de nanocilindros de oro, pudieran jugar un papel importante en la rotura de simetría. La presencia de tales clústeres catalíticos en los extremos de los nanocilindros de oro permitía explicar diferentes procesos fotocatalíticos observados, incluyendo la fotoproducción de hidrógeno con luz UV. Utilizando concentraciones del orden de nanomolar de clústeres de Ag, obtenidos *ex-situ*, se pudieron reproducir las estructuras anisotrópicas que se obtenían mediante las sales de plata, aunque en este caso las concentraciones de Ag en las sales eran 6 órdenes de magnitud superiores (del orden de milimolar). Es de destacar que esa diferencia de órdenes de magnitud (clústeres/iones de Ag) necesaria para producir la rotura de simetría coincide con la observada ahora entre la concentración de iones Ag en la sal de acetato de Ag (= 0.5mM) y la de los clústeres de clústeres de Ag catalíticos que contiene dicha sal (\approx nM). Por lo tanto, podemos concluir que no sería necesaria la reducción de la sal de Ag introducida en el medio de reacción para la síntesis de nanocilindros de oro ya que, la presencia de clústeres en dicha sal sería suficiente para explicar la rotura de simetría por la adsorción específica de clústeres en determinadas caras cristalinas de las semillas de oro y la correspondiente actividad catalítica de dichos clústeres.

Con los datos obtenidos podemos explicar asimismo el mecanismo de formación fotoquímica de nanopartículas. En efecto, la presencia de clústeres catalíticos de Ag₅ en las disoluciones de iones Ag⁺, con un máximo de absorción alrededor de 400nm, puede actuar como fotocatalizador produciendo un fotoelectrón muy reductor (\approx -1V SHE) que es capaz de reducir los iones Ag⁺. El fotohueco generado se utilizaría en ese caso para oxidar el acetonitrilo (CH₃CCN) - posiblemente a gliconitrilo (OHCH₂CN)-. Como los clústeres de Ag₅ absorben en el visible, son capaces de fotocatalizar la reducción de los iones Ag⁺ con luz visible (para una descripción más detallada del proceso, véase la Figura 27).

Por último, a la vista de los resultados obtenidos y considerando el efecto catalítico de los clústeres, podemos también recomendar el filtrado de las disoluciones de las sales de Ag con filtros GHP de 0,2 μm , para eliminar los clústeres presentes en las mismas, en todos aquellos casos (no fotocatalíticos) en los que no sea deseable tener clústeres que pueden ejercer un claro efecto catalítico en las síntesis de nanopartículas de Ag.

5.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha diseñado una síntesis de nanopartículas de plata en acetonitrilo mediante irradiación con luz UV y Vis. Los resultados indican que, con una lámpara de luz visible se puede conseguir la reducción controlada de los iones de plata dando lugar a la formación de nanopartículas de plata. El uso de esta fuente de baja energía y su efectividad se basan en el efecto fotocatalítico que poseen los clústeres de plata. Además, se ha mostrado la presencia de estos en la sal comercial de acetato de plata, mediante el estudio de filtrado (con filtros GHP) de la mezcla inicial de síntesis y se ha comprobado que las muestras filtradas y sin filtrar presentan claras diferencias en la velocidad de crecimiento de nanopartículas, permitiendo además concluir que dichos filtros permiten la separación de clústeres catalíticos presentes en las disoluciones de sales de plata.

Asimismo, se ha llevado a cabo un estudio del crecimiento de nanopartículas de plata utilizando concentraciones conocidas de clústeres, lo que ha permitido estimar la concentración de clústeres presentes en la sal comercial utilizada, encontrándose que su concentración es del orden de nanomolar, lo que demuestra su gran potencial fotocatalítico. Este hecho permite interpretar adecuadamente la síntesis fotoquímica de nanopartículas, incluso con luz visible, como consecuencia de la fotoproducción de un electrón altamente reductor y la consecuente fotooxidación del acetonitrilo utilizada en la síntesis. Por último, la presencia de clústeres en las sales comerciales de plata podría representar un parámetro importante a tener en cuenta en los procesos de síntesis de nanopartículas anisotrópicas de oro, algo que hasta ahora no se había planteado y que podría ayudar a clarificar los complicados mecanismos involucrados en la rotura de simetría⁸³.



6. SÍNTESIS DE CLÚSTERES DE PLATA MEDIANTE UN MÉTODO FOTOQUÍMICO

Tal y como se ha comentado a lo largo de esta tesis y demostrado de manera fehaciente en el capítulo anterior, los clústeres poseen una gran actividad catalítica. Por este motivo es de gran interés disponer de métodos eficientes de síntesis de clústeres. Teniendo esto en cuenta, en el presente capítulo se va a describir el desarrollo de un nuevo método de síntesis de clústeres de plata utilizando una técnica fotoquímica.

En el presente caso, la síntesis propuesta tiene su origen en la patente *EP 18382038.0*⁴⁵, en la cual se describe la síntesis fotoquímica de clústeres de plata y que se enmarca en el contenido de la Tesis de Nerea Borja González, perteneciente al mismo grupo de investigación. A pesar de las ventajas que presenta esa síntesis en términos de producción escalada de clústeres, dicha síntesis posee un alto contenido en nitratos que resultan perjudiciales para ciertas aplicaciones posteriores como, por ejemplo, en el campo de la catálisis heterogénea o en las aplicaciones terapéuticas por la toxicidad asociada a esos iones. Con el objetivo de la reducción de la cantidad de nitratos y para facilitar su posterior purificación, se ha diseñado en la presente tesis una nueva síntesis fotoquímica de clústeres de plata, que se expondrá a lo largo del presente capítulo.

Esta síntesis se basa en un método *bottom-up*, es decir, un método ascendente, el cual se fundamenta en la reducción de los iones plata en disolución. La síntesis propuesta en este caso consta de un medio acuoso, un *hole scavenger* (una sustancia fácilmente oxidable, en este caso isopropanol), sal de plata y una fuente de luz ultravioleta. El

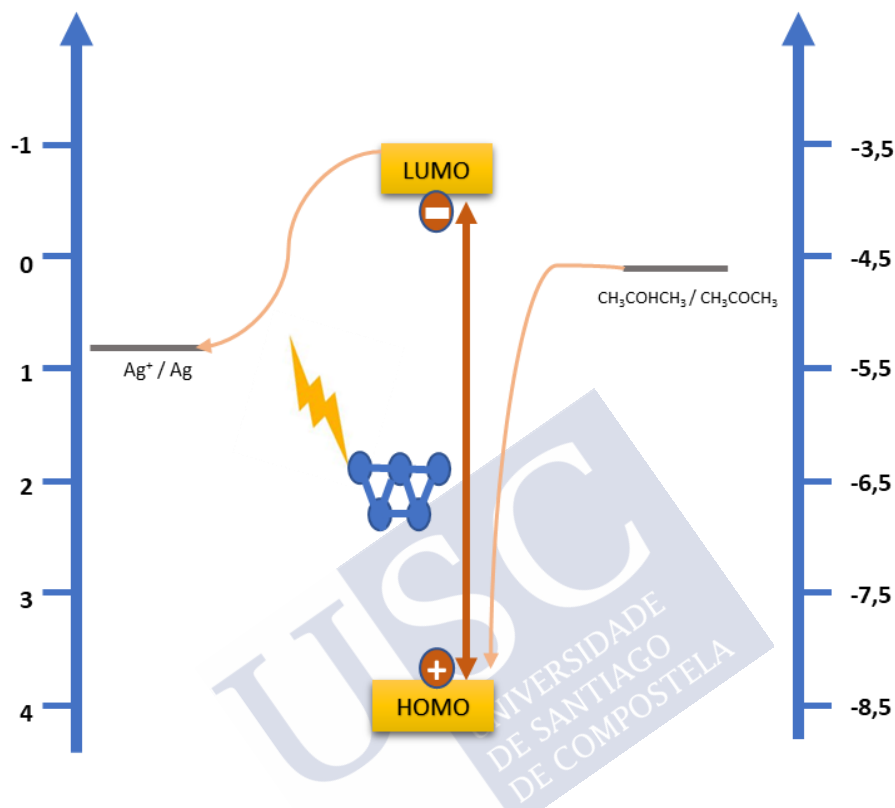


Figura 27. Representación del proceso mediante el cual el clúster actúa como fotocatalizador, facilitando la oxidación del isopropanol y la reducción de los iones de plata, dando lugar a otros clústeres o nanopartículas.

estudio realizado durante el capítulo anterior, que ha demostrado la presencia de clústeres en las sales de plata comerciales, abre paso a la aplicación de la luz ultravioleta para la síntesis de muestras de clústeres de alta concentración. Tal y como se ha visto, la baja concentración inicial de clústeres de plata, dispersos en el medio de síntesis, es suficiente como para absorber la luz ultravioleta generando un par electrón hueco o excitón. Esto ocurre puesto que esta irradiación tiene una energía superior a la del HOMO-LUMO gap de los clústeres presentes. En este estado excitado se genera un hueco (h^+) que posee

un gran carácter oxidante, por lo que es capaz de captar un electrón del isopropanol que se oxida. Por otro lado, el electrón fotogenerado al irradiar los clústeres es captado por los iones de plata disueltos dando lugar a su reducción⁸⁴ (Figura 27). De este modo, en la reducción fotoquímica de la Ag^+ se pueden obtener tanto clústeres de plata como también nanopartículas, como se vio en el capítulo anterior. Por ello, tal y como se cita en la patente mencionada, es necesario introducir un agente oxidante que oxide las nanopartículas transformándolas de nuevo en iones, disponibles a su vez para que se puedan volver a reducir e incrementando así la producción de clústeres. Ésta es la mayor diferencia entre la síntesis de la patente (a la cual se va a aludir como síntesis con nitratos a lo largo de las siguientes páginas) y la síntesis desarrollada en la presente tesis. Para el caso de la síntesis con nitratos el agente oxidante utilizado es el ácido nítrico conocido por su alto poder oxidante, lo que justifica el alto contenido en nitratos en dicha síntesis. Para evitar este inconveniente, se propone el cambio de oxidante a otro que sea más inocuo y que permita la posterior aplicación de los clústeres con mayor eficacia, como es el peróxido de hidrógeno^{85,86}.

En capítulos anteriores se habló de cómo debe de realizarse un buen control cinético para la síntesis de clústeres, pero, además del adecuado control cinético, se añade ahora otra variable importante: el efecto del agente oxidante para eliminar las nanopartículas que se pueden formar.

Para el desarrollo de la nueva síntesis se parte inicialmente de una baja concentración inicial de plata y, una vez optimizadas las condiciones para esa concentración, se escalará la síntesis para poder obtener una mayor concentración de clústeres. Las condiciones que se necesitan optimizar en la síntesis son todas aquellas que influyen en la cinética de reacción, como son: la cantidad de captador de huecos o *hole scavenger*, la cantidad de peróxido de hidrógeno, el tiempo de irradiación y la concentración de iones plata en disolución.

Para la caracterización y seguimiento de la síntesis se utilizan principalmente 3 técnicas: espectroscopía UV-Vis, Electrodo Selectivo de Iones (ISE) e ICP-MS. La primera se utiliza para la detección de nanopartículas de plata en la síntesis, debido a la presencia de la correspondiente banda plasmónica. En los casos en que esto ocurra es

necesario aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno para su disolución. Por otro lado, el ISE se utiliza para determinar la cantidad de iones Ag^+ que quedan sin reaccionar en la mezcla final, mientras que el ICP se utiliza para determinar la cantidad total de plata. La diferencia entre las medidas de ICP e ISE, una vez que se comprueba la inexistencia de nanopartículas (por ausencia de banda plasmónica), corresponderá a la concentración de clústeres de Ag presentes en la síntesis.

Finalmente, se llevará a cabo el escalado de la síntesis. Es por ello por lo que en este capítulo también se propondrá el diseño de una cabina de protección, mediante la cual no solo se incremente la eficiencia de la reacción, al aprovechar de forma más eficiente la radiación UV, sino también que se reduzca el riesgo que supone la presencia de dicha radiación para el trabajo de los operarios.

6.1. METODOLOGÍA

6.1.1. Materiales

Para el estudio y realización de la síntesis se han utilizado los siguientes reactivos:

- Nitrato de plata, ACS Reagent $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- Peróxido de hidrógeno 30% w/w (Sharlau)
- 2-propanol para HPLC-MS $\geq 99,9\%$ (VWR Chemicals)
- MilliQ Water de ZR050P300F2PA70871C System (Merk)
- Dióxido de carbono puro 4X Ref GDC4X (Nippon gases)
- Disolución ISA (NaNO_3 , 1M) HANNA HI4013-00

Por otro lado, se ha requerido de los siguientes materiales y equipos:

- Lámpara UV con un máximo de emisión a 254nm (Figura 28)
- Agujas de jeringa 0,8-120mm (Sterican)
- Jeringa Injekt 20mL
- Pipetas automáticas (0,2 μL -5mL Eppendorf)
- Cristalizador de vidrio Pyrex de 19cm de diámetro
- Placa agitadora (Stuart CC162)

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

- Pipetas Pasteur de plástico (Portomédica)
- Espátula
- Balanza analítica (Mettler AT100)
- Barra agitadora
- Adicionador automático de jeringa (SyringeONE NE-1000-ES)
- Máscara protectora de irradiación ultravioleta

Todas las reacciones de síntesis de clústeres llevadas a cabo en el presente capítulo se han caracterizado mediante:

- Espectroscopía de absorción UV-Vis con un espectrofotómetro JASCO V-750, utilizado para confirmar la presencia de nanopartículas en la síntesis.
- Electrodo selectivo de iones plata HI4115 (Hanna Instruments), utilizado junto con el multímetro para medir conductividad MM41 (Crison) y el baño termostático de circulación PolyScience 9112T11B, que mantiene la temperatura constante a 25°C, para cuantificar los iones de plata que no se han reducido durante la síntesis.
- Espectrometría de masas atómica con plasma de acoplamiento inductivo Perkin Elmer NexION 300D con Ar como gas de transporte y nebulización, que se utiliza

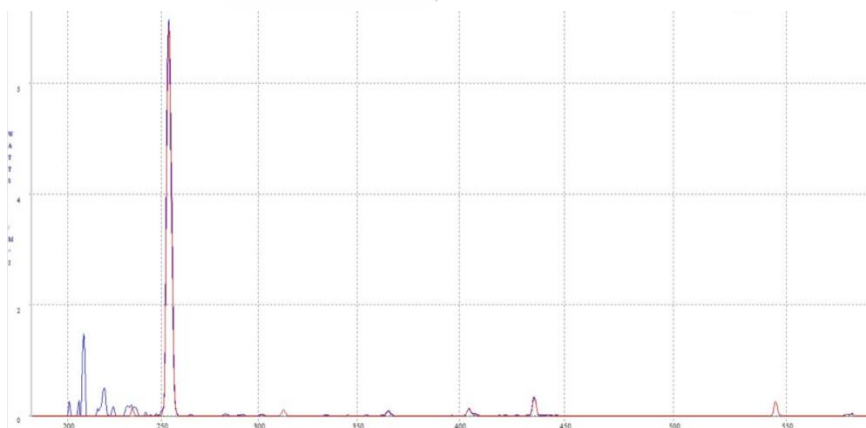


Figura 28. Espectro de emisión de una de las lámparas utilizadas en el presente estudio

para cuantificar la plata total de la síntesis, al principio y al final de cada síntesis. Como comentamos, la diferencia de este valor con el obtenido con el ISE proporciona la concentración de clústeres sintetizados.

6.1.2. Procedimiento

Para el presente estudio se fijan dos parámetros: la intensidad de la lámpara y la agitación. La intensidad utilizada para la síntesis es de 5mW/cm^2 y la agitación es de 270 r.p.m. Esta síntesis se desarrolla en primer lugar para una concentración de plata de 10ppm y se estudia cómo afecta la cantidad de isopropanol, la cantidad de peróxido y su caudal de adición en la producción de clústeres. Finalmente, se estudia el escalado de la misma con una concentración de plata inicial de 500ppm, es decir, 50 veces superior, estudiando de nuevo la influencia de la cantidad de isopropanol y de peróxido.

6.1.2.1. Estudio del efecto del isopropanol

Con el objetivo de estudiar cómo se modifica la cinética de reacción con la cantidad de isopropanol en el medio de síntesis se estudian diferentes porcentajes v/v del isopropanol: 20,10 y 5%. Para ello se preparan síntesis con los siguientes parámetros:

- 10ppm de plata total
- Volumen final de 1,5L contenido en cristizador
- Medio de síntesis compuesto por agua MilliQ y la cantidad de IPA necesaria para el estudio
- Intensidad 5mW/cm^2
- Agitación de 270 r.p.m.

Se realiza un seguimiento de la síntesis midiendo los espectros de absorción UV-Vis a lo largo de la misma y se caracteriza el tiempo de aparición de las primeras nanopartículas, es decir, cuando se observa la banda plasmónica en el espectro de absorción UV-Vis. En este punto se detiene la síntesis.

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

6.1.2.2. Estudio del efecto de peróxido de hidrógeno como oxidante de las nanopartículas

En primer lugar, se necesita estudiar tanto la cantidad necesaria de este reactivo como el tiempo de síntesis en el que se añade dicho reactivo. El estudio consta de la siguiente sucesión de pasos que serán tratados más detalladamente en el apartado de resultados y discusión.

1. Se añade 1ml de peróxido de hidrógeno cuando aparecen las primeras nanopartículas observadas mediante la técnica de espectrofotometría UV-Vis. El seguimiento de la síntesis se realiza retirando alícuotas cada 10 minutos.
2. Se burbujea CO_2 en la síntesis y se estudia el caudal óptimo de peróxido de hidrógeno en el intervalo de 5mL/h a 10mL/h.
3. Se estudia el tiempo de reacción necesario, así como la cantidad de peróxido que debe haber en el medio para evitar la formación de nanopartículas y alcanzar la mayor concentración de clústeres posible.

Una vez realizados esos tres pasos se obtiene el óptimo para una determinada cantidad y caudal de peróxido. A continuación, se realiza un estudio sobre la estabilidad de los clústeres en presencia del ambiente oxidante. Para ello, una vez que transcurre el tiempo de síntesis se mide la concentración de plata total y de iones plata. Se deja la síntesis bajo irradiación, sin añadir más peróxido, hasta que se consume totalmente, lo que se puede determinar por el hecho de que, una vez se consume el oxidante se comienzan a formar de nuevo nanopartículas. Cuando esto sucede se retira la lámpara y se añaden 2mL de peróxido de hidrógeno para oxidar las nanopartículas formadas. Éste debe ser un paso rápido, puesto que al no haber surfactante en el medio de reacción las nanopartículas formadas pueden flocular y dificultar su oxidación. Una vez se añade el peróxido se observa como las nanopartículas desaparecen mediante espectroscopia UV-Vis y se vuelve a medir la concentración de plata total y de los iones de plata. De esta manera se puede comprobar si los clústeres permanecen estables, aunque se formen nanopartículas en disolución, y su resistencia al ambiente oxidante proporcionado por el peróxido de hidrógeno.

6.1.2.3. Diseño de una cabina de seguridad y automatización de la síntesis.

Con el objetivo de mejorar la reproducibilidad y facilitar el proceso de síntesis con miras a un escalado en la producción se implementó una cabina en la cual se puede controlar la síntesis de forma más precisa y segura, al tiempo que se procedió a una automatización de propia síntesis.

Para este desarrollo se ha necesitado de:

- Una cabina con puerta elevable
- Una plancha de madera
- Un tubo de propileno de 19cm de diámetro (igual que el cristalizador)
- Un adicionador automático
- Jeringa y aguja
- Elevadores
- Placa agitadora
- Sonda de teflón
- *Film* de teflón
- Aro de teflón
- Cristalizador de 19cm

Con todo este material se construye un reactor en el cual tiene lugar la síntesis, que será explicado con más detalle en el apartado de resultados y discusión. Debemos destacar que todos los materiales escogidos y que están en contacto con el medio de reacción son de teflón, para que no afecte a la síntesis.

6.1.2.4. Escalado (x50) de la síntesis de peróxido

Una vez realizado el anterior estudio se repitió el proceso para una concentración mayor de plata e intentar obtener una mayor concentración de clústeres. Este estudio se realiza en dos partes, la primera sin automatización y la segunda con ella.

Para el primer caso se estudia la síntesis realizando espectros UV cada 5 minutos y añadiendo en la síntesis 2,5mL de peróxido de hidrógeno en el momento en el que se observa la presencia de la banda

plasmónica en el espectro de absorción. Este estudio se realiza para dos porcentajes de isopropanol: 10% y 40%. Para el estudio completo de la síntesis se realizan medidas de ISE cada 30 minutos y siempre después de la adición de peróxido, evitando así que las nanopartículas den lugar a interferencias en la cuantificación. De este modo se puede observar cómo se va reduciendo la concentración de los iones de plata formando clústeres estables a medida que transcurre la reacción. En el momento en el que la concentración de los iones de plata se estabilice, es decir, no se siga reduciendo más plata, se detiene la reacción. En ese momento se mide la concentración de plata total y la concentración de Ag^+ para poder calcular la concentración de clústeres obtenida para las condiciones estudiadas.

Finalmente, se procede al estudio de la síntesis escalada utilizando la cabina diseñada y el adicionador automático con jeringa. En este caso se establece un caudal de peróxido de hidrógeno de 10mL/h durante un tiempo total de síntesis de 150 minutos, lo que supone un total de 25mL añadidos en la síntesis. Nuevamente se realiza el mismo estudio con un 10 y un 40 % de IPA, comparando los resultados de ISE e ICP en las condiciones estudiadas.

6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.2.1. Estudio de la influencia del isopropanol en la cinética de la reacción

Uno de los factores que afectan directamente a la velocidad de reacción es la cantidad de isopropanol, puesto que éste, con la irradiación de los clústeres que se encuentran en la disolución inicialmente, se oxida provocando la reducción de los iones de plata. Por tanto, es lógico pensar que una mayor cantidad de isopropanol aumentará la velocidad de la reacción.

En primer lugar, se realiza el estudio con 20% de isopropanol y se sigue la reacción mediante UV-Vis (Figura 29). Se observa en este caso que se obtiene una banda plasmónica centrada a 420nm en los primeros 5 minutos de síntesis; además, al seguir irradiando se observa como aparece una mayor dispersión en el espectro, propia de partículas de

mayor tamaño. Todo ello nos muestra que la cinética en este caso es demasiado rápida para conseguir sintetizar clústeres.

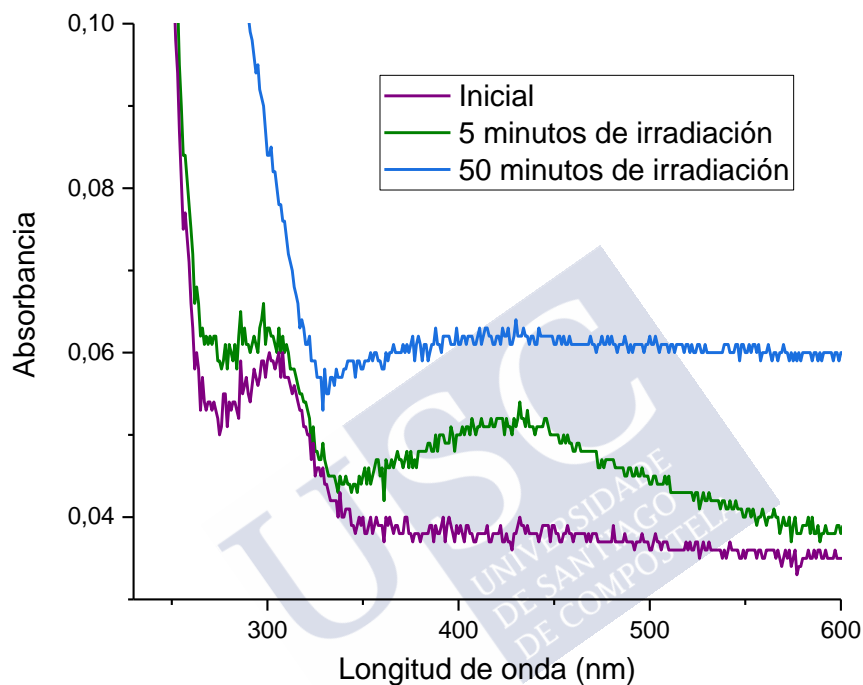


Figura 29. Espectro UV-Vis que muestra la evolución de la síntesis con un 20% de isopropanol y la rápida formación de nanopartículas.

Por ello, a continuación, se reduce la cantidad de isopropanol a un 10%. El espectro UV-Vis (Figura 30) se puede ver como a los 25 minutos de irradiación aparece una banda plasmónica bien definida, indicando que el proceso de formación de las nanopartículas es todavía bastante rápido, lo que puede dificultar el control cinético.

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

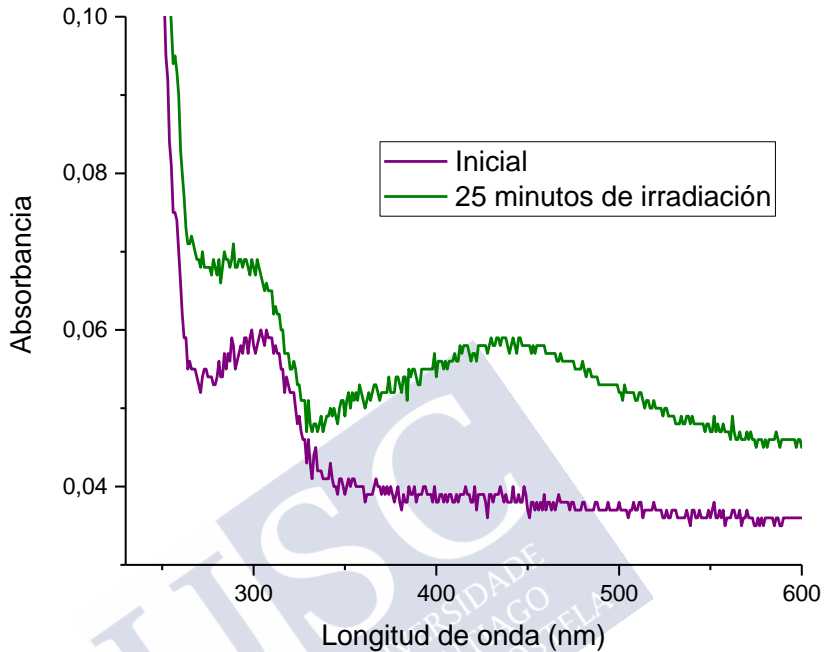


Figura 30. Espectro UV-Vis que muestra la evolución de la síntesis con un 10% de isopropanol

Finalmente, se decide probar una menor cantidad de IPA intentando conseguir una cinética más lenta que permita controlar mejor la evolución de la síntesis. Por ello, se estudia la evolución de la síntesis con un 5% de IPA. En este caso, en el espectro UV-Vis (Figura 31) no se observa la banda plasmónica hasta ≈ 180 minutos, por lo que esta síntesis es mucho más lenta que las demás, siendo suficiente para que la reacción evolucione con una formación de nanopartículas mucho más controlable.

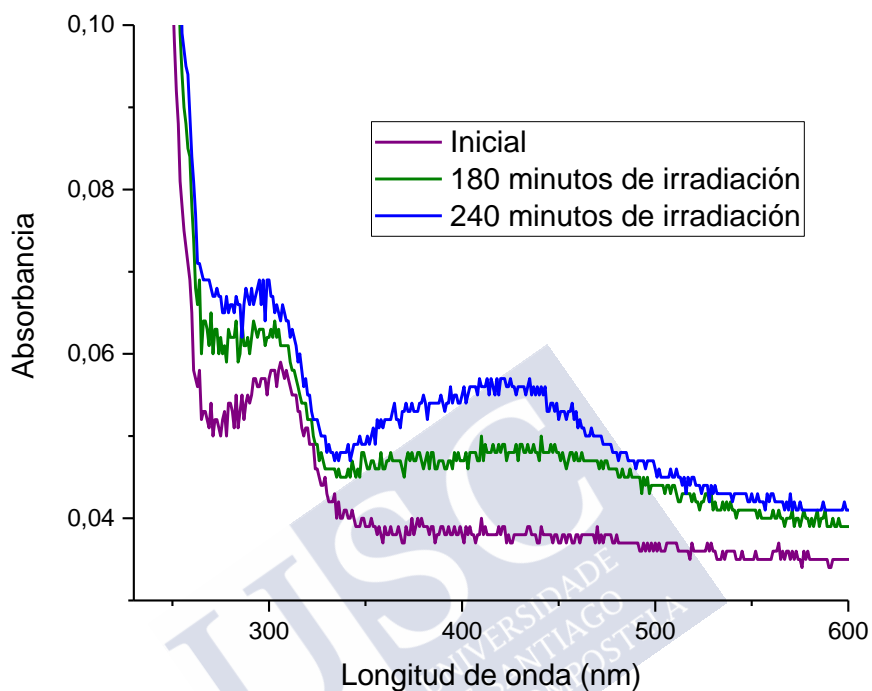


Figura 31. Espectro UV-Vis que muestra la evolución de la síntesis con un 5 % de isopropanol

Podemos ahora relacionar el tiempo de aparición de nanopartículas con el porcentaje de isopropanol. En la Figura 32 se observa claramente como aumenta el tiempo de formación de nanopartículas al reducir la cantidad de isopropanol. Los datos proporcionados se ajustan a la ecuación logarítmica: $\log y = 3,684 - 2,292 \log x$. De este modo se puede estimar el tiempo de formación de nanopartículas con otras cantidades de isopropanol.

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

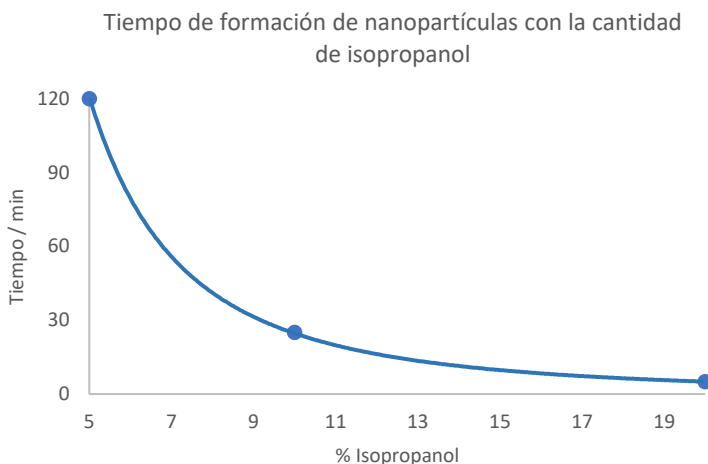


Figura 32. Representación del tiempo de formación de nanopartículas en relación con la cantidad de isopropanol presente en la síntesis.

Se puede concluir de este primer estudio que la disminución de la cantidad de IPA utilizada da lugar a cinéticas más lentas y que además se favorece de esa forma la aparición de partículas más pequeñas (menos dispersión de luz). Por tanto, con el fin de conseguir optimizar la síntesis de clústeres se ha decidido emplear una cantidad de un 5% de isopropanol.

6.2.2. Estudio de la utilización de peróxido de hidrógeno como oxidante de nanopartículas

En primer lugar, se añade 1ml de peróxido de hidrógeno a la disolución una vez que se observa la formación de las primeras nanopartículas tras la irradiación. Lo que se esperaba es que la banda plasmónica desapareciese al haberse oxidado las nanopartículas formadas. Sin embargo, lo que ocurre es que la disolución se torna de color grisáceo, tal y como se ve en la Figura 33. La explicación más lógica es que se trate de un efecto del pH sobre el potencial oxidante del peróxido. En efecto, dicho potencial varía considerablemente dependiendo del pH del medio, de tal manera que el potencial de reducción para el peróxido de hidrógeno es superior en disoluciones ácidas (Figura 34). En nuestro caso la disolución tiene un pH 7 con lo que el peróxido de hidrógeno no

tiene capacidad para oxidar las nanopartículas. Por tanto, a pH ácido si se podría conseguir la oxidación de las nanopartículas de plata^{70,87-89}. Por ello, se procedió a disminuir el pH de la disolución.

Después de valorar distintas opciones, teniendo en cuenta que se pretende conseguir obtener los clústeres con el mayor grado de pureza posible, se decidió bajar el pH burbujando CO₂ en la disolución, puesto que es un gas inocuo y fácilmente eliminable. Este gas es soluble en agua dando lugar a la formación de ácido carbónico (H₂CO₃) que es un ácido débil, con lo cual se obtiene un pH final en torno a 4, que es más que suficiente para que el peróxido actúe como agente oxidante.

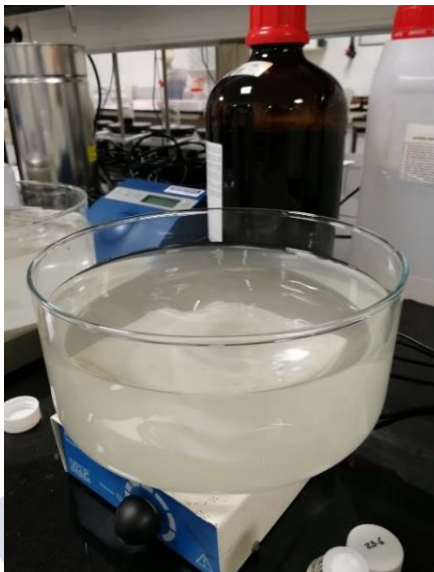


Figura 33 Síntesis de clústeres tras añadir peróxido de hidrógeno para oxidar las nanopartículas

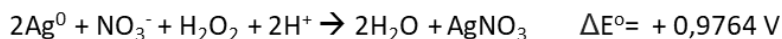


Figura 34. Reacción redox del peróxido de hidrógeno con la plata a pH ácido

A continuación, se procede con el estudio de la cantidad óptima de peróxido de hidrógeno necesaria para eliminar la presencia de las nanopartículas. Como ya se ha dicho, el peróxido de hidrógeno a pH ácido actúa como oxidante, por lo que se va a modificar la oxidación

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

del isopropanol y con ello la cinética de la reacción. Para que la cinética se pueda controlar más adecuadamente, se hace necesaria la presencia

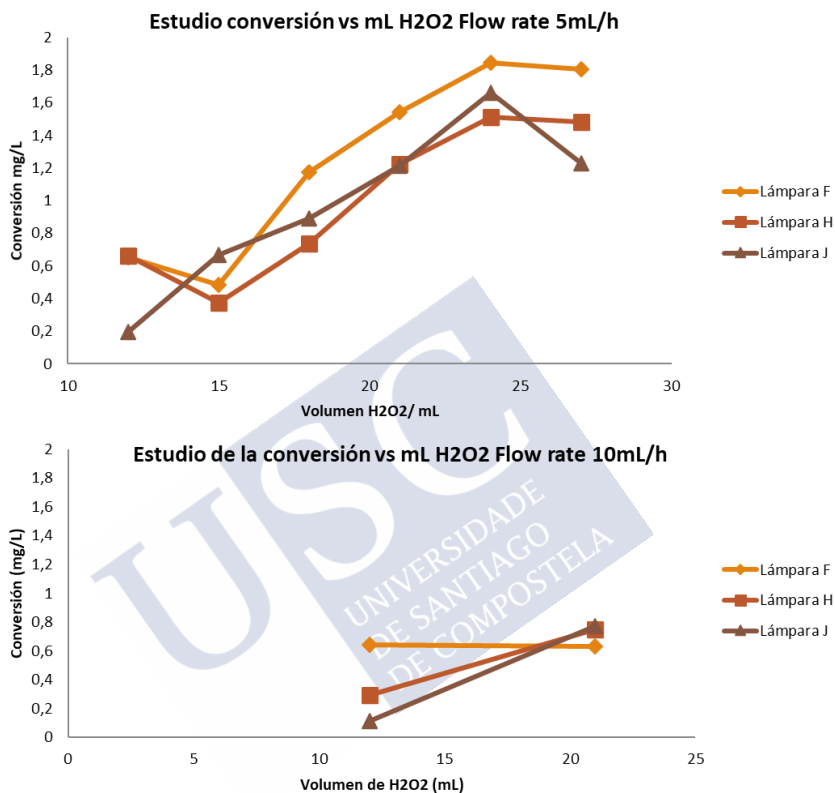


Figura 35 Estudio de la conversión de la reacción a diferentes velocidades de flujo de inyección de peróxido de hidrógeno

del ambiente oxidante durante toda la reacción. Por tanto, se realiza el estudio utilizando una bomba automática de inyección que gotee peróxido de hidrógeno de manera continua mientras se irradia la disolución.

Tal y como se indica en la metodología, lo primero que se hace es estudiar el flujo de peróxido de hidrógeno. Se estudian dos caudales (5mL/h y 10mL/h) y se mide la conversión de la reacción,

entendiéndose esta como la diferencia entre ICP e ISE, lo que proporciona la concentración de clústeres en disolución, teniendo en cuenta que en el ambiente oxidante las nanopartículas se disuelven. Se realizan los experimentos con tres lámparas UV diferentes y se toman medidas con diferentes cantidades de peróxido en disolución y se mide la conversión final. Lo que se obtiene (Figura 35) es una mayor conversión para un flujo de 5mL/h, obteniéndose aproximadamente una concentración de clústeres de $\approx 1,5$ mg/L.

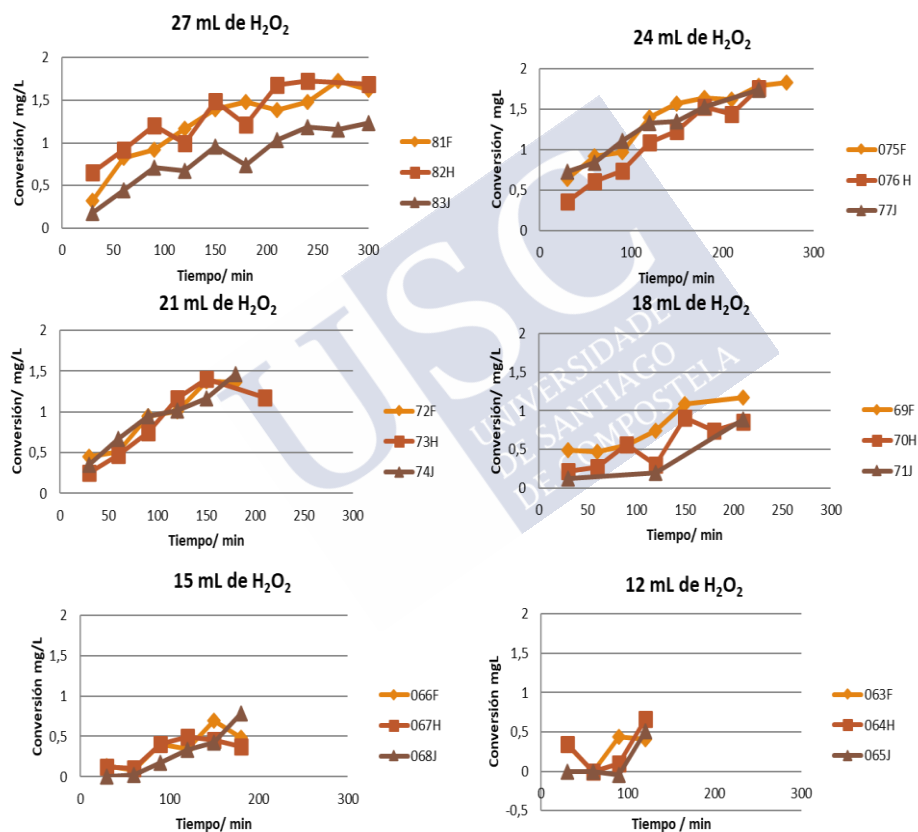


Figura 36. Estudio de la variación de conversión durante la síntesis con diferentes tiempos de duración y, por lo tanto, diferente cantidad de peróxido total añadida

La velocidad a la que se añade el peróxido es crucial, como también lo es el tiempo de reacción, de forma que cuanto mayor es dicho tiempo

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

más cantidad de peróxido se necesita para mantener el ambiente oxidante y evitar la formación de nanopartículas en el medio. Se observa que, para la mayor cantidad de peróxido, la conversión aumenta con el tiempo hasta llegar a un máximo, a partir del cual la conversión se detiene. Como se puede observar en la Figura 36, la mayor conversión se obtiene para 280 min de reacción, llegándose a una conversión máxima de 1,8mg/L. Por tanto, las mejores condiciones son para un tiempo de 280 minutos con un flujo de 5mL/h, lo que hace un total de 24mL de peróxido de hidrógeno en la síntesis.

El poder oxidante del peróxido también es útil para la confirmación de la presencia de clústeres estables en disolución, puesto que, como se ha dicho, estos, debido a su alta estabilidad, se muestran inalterables al ambiente oxidante de la disolución. Esto se comprueba dejando la reacción transcurrir sin añadir más peróxido. Una vez este se consume

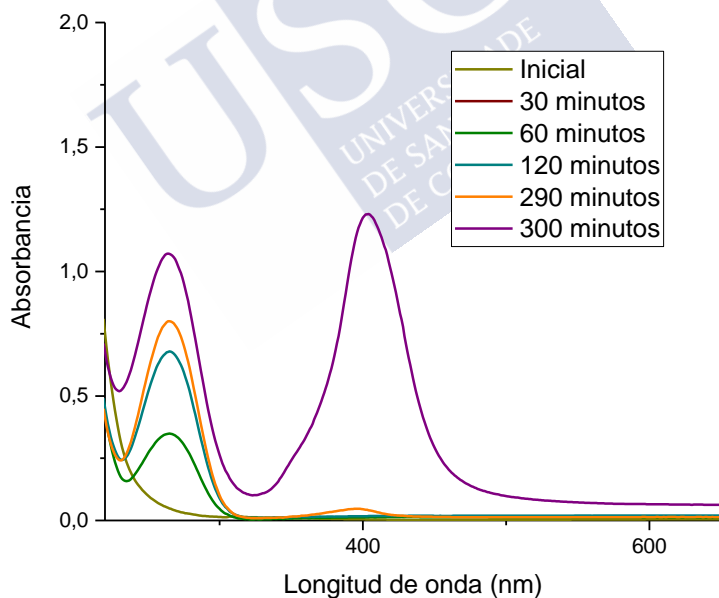


Figura 37. Espectro de absorción UV-Vis de una síntesis con peróxido de hidrógeno en la cual se excede el tiempo de irradiación para observar el crecimiento de nanopartículas

todo el peróxido se observa la presencia de la banda plasmónica (Figura 37). Esta banda plasmónica, tal y como se puede observar, es una banda estrecha y de alta intensidad, lo cual es característico de una alta concentración de nanopartículas relativamente monodispersas. Una vez formadas las nanopartículas se detiene la irradiación y, al añadir peróxido, se observa la oxidación de las nanopartículas que se disuelven formando iones Ag^+ . Si se comparan las concentraciones de clústeres, antes de la formación de las nanopartículas y después de la adición de peróxido, se puede observar cómo dicha concentración permanece prácticamente inalterable (Tabla 5). Por lo tanto, se puede confirmar que los clústeres permanecen incluso aunque las nanopartículas se hayan formado y que, como se preveía, los clústeres no se ven afectados por la presencia del ambiente oxidante, tal y como se comprobó también en la síntesis con nitratos, síntesis a partir de la cual se desarrolla la presente síntesis.

Código	Conversión antes de las nanopartículas	Conversión después de las nanopartículas con adición de H_2O_2
72	1,541	1,393
73	1,225	1,191
74	1,212	1,118
75	1,843	1,749
76	1,537	1,38
82	1,48	2
83	1,229	1,275

Tabla 5. Comparación entre la conversión de la síntesis antes de la formación de las nanopartículas y la conversión una vez que se añade más peróxido para oxidarlas.

Para finalizar con este estudio del efecto del peróxido en la síntesis de clústeres, representamos en la Figura 38 el porcentaje de conversión en la síntesis. Tal y como se puede observar, para las condiciones establecidas (5mL/h, 280min, 24mL de peróxido), se obtiene un porcentaje máximo de conversión de $\approx 20\%$, que coincide

prácticamente con el porcentaje de conversión máximo obtenido para la síntesis con nitratos, en la cual se utilizaba nítrico como oxidante.

Conversión (%) en síntesis con 24 mL de peróxido

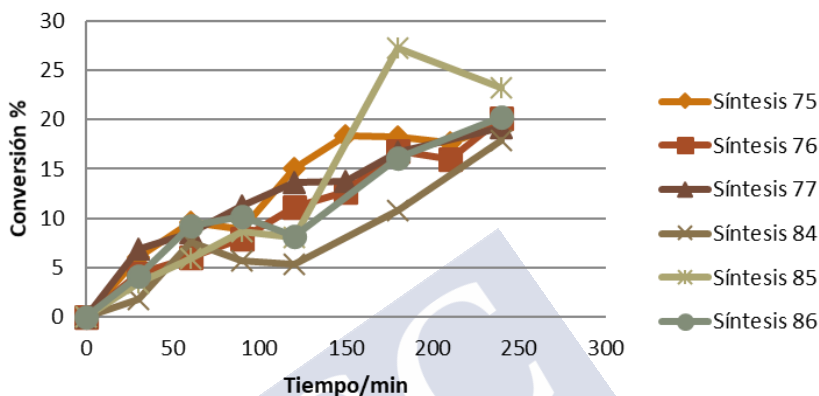


Figura 38. Estudio de la conversión en la síntesis en % para las condiciones óptimas seleccionadas.

6.2.3. Diseño de un proceso de automatización de la síntesis con peróxido.

La finalidad de la síntesis con peróxido de hidrógeno es poder disponer de un método sencillo de preparación de clústeres con baja concentración de iones externos añadidos (como los nitratos) y, con vistas a una producción industrial, que sea lo más seguro posible. Por esta razón se diseñó una cabina de síntesis para realizar la reacción de forma automática y segura.

La caja propuesta consta, tal y como se puede ver en la Figura 39, de un tubo que concentra la radiación UV al cristizador donde se encuentra la síntesis. Este tubo mejora la síntesis por varios motivos: primero porque evita la dispersión de la irradiación y la dirige íntegramente hacia el cristizador, lo cual favorece la reproducibilidad de la síntesis; por otro lado, también reduce riesgos para el operador por la exposición a la radiación UV. A la izquierda se encuentra el adicionador automático con una jeringa, mediante el cual se añade

continuamente el peróxido de hidrógeno a la síntesis, en nuestro caso con un caudal de 5mL/h.



Figura 39. Cabina diseñada para la optimización y automatización de la síntesis de peróxido de hidrógeno.

La síntesis tal y como se especifica en la metodología tiene lugar en continua agitación a una velocidad de 270 r.p.m., por lo que se necesita una placa agitadora. Además, en la derecha de la Figura 39 se puede ver un aro de teflón cuya principal función es permitir colocar un *film* transparente (Figura 40) e inerte en la superficie de la síntesis, de manera que se evite la evaporación del isopropanol durante la síntesis, de forma que se mejora la reproducibilidad de la misma. Por otra parte, este aro presenta tres agujeros: uno por donde entra la aguja de la jeringa que está continuamente goteando el oxidante, otro por donde entra la sonda que burbujea el dióxido de carbono para controlar el pH y

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

favorecer la oxidación de las nanopartículas formadas en la síntesis y, un tercer agujero, que permite la toma de alícuotas durante la síntesis.



Figura 40. Aro de teflón con *film* transparente para evitar la evaporación de isopropanol durante la síntesis

6.2.4. Comparación de las síntesis fotoquímicas de clústeres

En una comparación con la síntesis de nitratos, se puede ver en la Tabla 6 que la síntesis de peróxidos contiene menos agentes que puedan interferir en posibles aplicaciones, así como un pH más moderado y la presencia de CO_2 que es un componente fácilmente eliminable. Además, tal y como se puede ver, el porcentaje de conversión conseguido es el mismo para ambas síntesis, aunque la síntesis de peróxido se utiliza una concentración de plata inicial 50 veces menor, lo cual implica una cantidad de clústeres final mucho menor.

Teniendo en cuenta esta gran diferencia entre las cantidades producidas por ambas síntesis, el siguiente paso planteado es el estudio de la síntesis de peróxido aumentando la concentración inicial de plata total de la síntesis, lo cual supone un cambio muy notable en la cinética

de la reacción, tal como se comentará a lo largo de las próximas páginas dedicadas al estudio del escalado de la síntesis con peróxido.

Parámetros	Síntesis con peróxido	Síntesis con nítrico
Oxidante	Peróxido	Nítrico
pH	4	1
Tiempo	4,5h	5h
IPA	5%	50%
Concentración inicial de plata	10 ppm	500 ppm
Conversión en porcentaje	20%	20%
Cantidad de clústeres obtenida	2ppm	100 ppm

Tabla 6. Comparación entre la síntesis con peróxido y la síntesis con ácido nítrico

6.2.5. Estudio del escalado de la síntesis con peróxido

A la vista de los resultados anteriores se trató de escalar la síntesis aumentando la concentración de plata inicial hasta el nivel de la síntesis con nitratos, es decir 500ppm. Un incremento tan sustancial de la concentración requiere evidentemente un nuevo estudio completo de la síntesis.

Para este caso se estudió inicialmente la síntesis con un 5% de isopropanol -igual que en la síntesis con baja concentración de plata-, sin embargo, se observó que, con esta concentración de isopropanol, la conversión alcanzada es mínima y, por tanto, se procedió a estudiar la síntesis con un 10% de isopropanol, lo cual sigue siendo un porcentaje bajo comparado con su análoga de ácido nítrico en el que se utiliza un 50%.

Tal y como se especifica en la metodología, en este caso el peróxido se añade manualmente, para poder estudiar la cantidad total necesaria de oxidante antes de proceder a la automatización del proceso. De esta forma se añaden 2,5mL una vez que se observa la aparición de

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

la banda plasmónica y se estudia la máxima concentración de clústeres que se obtiene en la síntesis con las condiciones que se especifican en la metodología.

Para un 10% de isopropanol se obtiene una concentración de clústeres máxima después de 140 minutos de síntesis, con una cantidad de peróxido de hidrógeno de 40mL. Las cantidades máximas de clústeres obtenidas se pueden ver en la Tabla 7. En dicha tabla se muestra una concentración máxima media de 18 ppm, diez veces superior a la de la síntesis de peróxido con menor cantidad de plata, pero aun así con un porcentaje de conversión ($\approx 4\%$) 5 veces inferior al de la síntesis con ácido nítrico o con peróxido de menores concentraciones de Ag. Por ello, se procedió a aumentar la cantidad de IPA en la síntesis hasta un 40%.

Muestra	ICP Final (ppm)	ISE final (ppm)	[Clústeres] (ppm)
4K	496,62	473,29	23,33
5K	497,26	482,89	10,97
6K	495,07	474,43	20,64
8K	501,51	484,44	17,07

Tabla 7. Concentración de clústeres en la síntesis de peróxido escalada a una concentración de plata inicial de 500 ppm, con un 10% de IPA

En el caso del 40% de isopropanol se obtiene una concentración de clústeres máxima media de 41ppm (Tabla 8) en 160 minutos de irradiación, necesitando un total de 60mL de peróxido de hidrógeno. En este caso se obtiene una concentración de clústeres ≈ 2 veces superior a la síntesis previa con menor cantidad de isopropanol (10 %) y, aunque sigue siendo 2,4 veces menos eficiente (8,2%) que la que se obtiene utilizando ácido nítrico como oxidante, representa un buen resultado para obtener clústeres mucho más puros.

Muestra	ICP Final (ppm)	ISE final (ppm)	[Clústeres] (ppm)
15K	505,97	460,21	45,76
16K	501,00	457,49	43,51
17K	505,53	462,39	43,15
18K	503,98	472,18	31,79

Tabla 8. Concentración de clústeres en la síntesis de peróxido escalada a una concentración de plata inicial de 500 ppm, con un 40% de IPA.

A la vista de estos prometedores resultados, el siguiente paso es automatizar el proceso de manera que sea más reproducible. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos previamente se decide utilizar un caudal de 10mL/h y un tiempo total de síntesis de 150 min, que son prácticamente las condiciones óptimas obtenidas utilizando el 10 y el 40% de isopropanol. Esto significa que, en estas condiciones, se reduce la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria, debido al mantenimiento del ambiente oxidante durante toda la síntesis. Tal y como se especifica en la metodología, el estudio de la automatización se lleva a cabo para ambos porcentajes de isopropanol.

Muestra	% isopropanol	ICP final (ppm)	ISE final (ppm)	[Clústeres] (ppm)
22K	10	507,97	477,81	30,17
23K	10	501,18	466,19	34,81
24K	10	503,98	472,18	31,79
27K	40	504,82	446,88	56,94
28K	40	507,79	453,76	54,03
29K	40	506,79	454,66	52,14

Tabla 9. Comparación entre las síntesis automatizadas con un 10 y un 40% de IPA en la síntesis con peróxido, escalada a una concentración inicial de plata de 500ppm.

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

En este caso (Tabla 9) se observa que, para un 10% de IPA, se obtiene una media de 32 ppm de clústeres, que representa un incremento de 1,8 veces más que para la síntesis análoga sin automatizar (18pm), utilizándose un 37,5% menos de peróxido de hidrógeno. Para el segundo caso, con un 40% de IPA, se obtiene una concentración media de clústeres de 54 ppm, lo que supone un incremento de 1,3 veces respecto a la síntesis sin automatizar, utilizándose un 60% menos de peróxido de hidrógeno. Esto es indicativo de que la automatización mejora la síntesis, favoreciendo reproducibilidad y aumentando la concentración de clústeres.

Parámetros	Síntesis electroquímica	Síntesis fotoquímica con nitratos	Síntesis fotoquímica con peróxido escalada
Agente reductor	Reducción electroquímica	Luz UV (254nm)	Luz UV (254nm)
Tiempo de síntesis	5h	5h	2,5h
pH	9	1	4
Volumen por síntesis	0,5L	1,5L	1,5L
Concentración final	0,001 ppm	100ppm	50ppm
Otras sustancias añadidas	No necesita	Ácido nítrico	Peróxido de hidrógeno y CO ₂

Tabla 10. Comparación de diferentes parámetros de la síntesis electroquímica, fotoquímica con nitratos y fotoquímica con peróxido escalada.

Estos resultados resultan muy positivos, puesto que, aunque no se obtiene la misma eficiencia de clústeres que en la síntesis con nitratos (10% en lugar de 20%), se ha conseguido una síntesis con una alta concentración de clústeres de gran pureza, sintetizándolos en un ambiente menos agresivo y con una concentración de nitratos muy inferior. Además, en este caso la síntesis presenta un pH moderadamente ácido que se podría neutralizar fácilmente eliminando el CO₂ del medio, bien agitando la síntesis vigorosamente o burbujeando algún otro gas inerte que lo desplace de la disolución y que no afecte a las posteriores aplicaciones. Por tanto, se puede presentar esta síntesis como un intermedio entre la síntesis electroquímica, donde

se sintetizan clústeres puros en agua, pero con concentraciones muy bajas y la síntesis con nitratos en la cual se alcanzan concentraciones de clústeres algo más elevadas, pero que presentan menor pureza, tal y como se puede observar en la Tabla 10.

6.3 CONCLUSIONES

En el presente capítulo se describe un procedimiento para mejorar la síntesis de clústeres de plata con ácido nítrico, conteniendo una reducción muy apreciable en la concentración de nitratos, utilizando para ello peróxido de hidrógeno como oxidante de las nanopartículas en lugar de ácido nítrico (Figura 41).

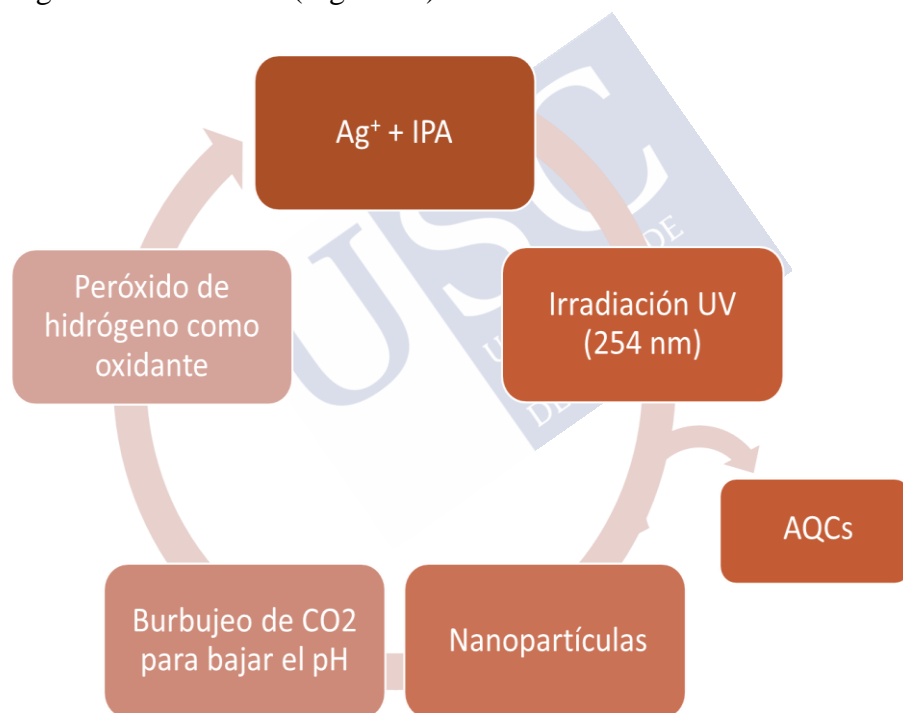


Figura 41. Representación esquemática de los pasos de la síntesis fotoquímica de clústeres con peróxido de hidrógeno

6. Síntesis de clústeres de plata mediante un medio fotoquímico

Las condiciones óptimas encontradas para este nuevo tipo de síntesis se resumen a continuación:

- Concentración total de plata inicial: 10ppm
- Porcentaje de IPA en disolución: 5%
- Burbujeo de CO₂ continuo durante la síntesis
- Peróxido de hidrógeno al 30% añadido: 24mL
- Caudal de adición del peróxido de hidrógeno: 5mL/h
- Tiempo total de síntesis: 280 minutos

Con estas condiciones se obtiene una concentración máxima de clústeres de 2ppm, es decir, un 20% de conversión. Esto representa el mismo porcentaje de conversión que el que se obtiene en la síntesis de ácido nítrico que se pretendía mejorar, realizándola en este caso de una manera más pura.

A raíz de estos estudios y con vistas a una producción industrial, puesto que estos resultados son muy prometedores, se ha diseñado una cabina en la cual se realiza la síntesis de manera automática. De esta manera se aumenta la eficiencia, se reducen los costes, se aumenta la reproducibilidad y la seguridad del operario a la hora de realizar la síntesis.

Aunque esta síntesis es muy prometedora, se obtiene una concentración de clústeres más baja que con la síntesis con nitrato. Por ello, la síntesis se escaló a concentraciones 50 veces mayores de plata. En este caso las condiciones óptimas para esta síntesis se resumen a continuación:

- Concentración total de plata inicial: 500ppm
- Porcentaje de IPA en disolución: 40%
- Burbujeo de CO₂ continuo durante la síntesis
- Peróxido de hidrógeno al 30% añadido: 25mL
- Caudal de adición del peróxido de hidrógeno: 10mL/h
- Tiempo total de síntesis: 150 min

Con estas condiciones se obtiene una concentración de 50ppm de clústeres, que es solamente la mitad de la concentración que se puede conseguir en la síntesis con nitratos, pero que representa un resultado importante dada la mayor pureza de los clústeres. En este caso la

síntesis diseñada se encuentra entre la electroquímica que es una síntesis de extrema pureza, pero de extremadamente bajas concentraciones de clústeres y la de nitratos, de mayor concentración de clústeres, pero de baja pureza.



7. PURIFICACIÓN DE LA SÍNTESIS FOTOQUÍMICA DE CLÚSTERES

Tal como hemos observado en los capítulos anteriores, todos los métodos de síntesis de clústeres presentan eficiencias inferiores al $\approx 20\%$, por lo que en las muestras existen iones de plata que no han sido reducidos durante la síntesis y que puede afectar negativamente a sus posteriores aplicaciones. Por lo tanto, la eliminación eficiente de iones Ag^+ del medio es un aspecto de gran importancia y que precisa de un estudio detallado.

Se ha visto que la purificación es una de las tareas más difíciles que se presenta tras la realización de la síntesis de clústeres. Buena prueba de ello son los escasos estudios realizados en este campo, teniendo en cuenta que la gran mayoría están enfocados hacia la purificación de clústeres con ligandos. Para clústeres desnudos, como es el caso de los obtenidos con los métodos de control cinético objeto de estudio de la presente tesis doctoral, se han estudiado recientemente diferentes métodos como: complejación selectiva, precipitación, extracción en fase sólida o HPLC^{10,90-92}, entre otros. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta el momento demuestran que los procesos de eliminación de Ag^+ , que actualmente se utilizan, son muy poco eficientes y conllevan la pérdida de un elevado porcentaje de los clústeres presentes en las disoluciones. Uno de los métodos más usados hasta el momento es la precipitación con sales⁹³, que se utiliza para la purificación de las síntesis electroquímicas, tanto de clústeres de plata como de cobre. Si bien es cierto que la pérdida de clústeres por este método es muy elevada, los estudios realizados anteriormente están realizados con muestras de clústeres sintetizados por métodos

electroquímicos, es decir, de bajas concentraciones de clústeres. Es por ello por lo que se hace necesario comprobar la eficacia de este método de purificación para la síntesis fotoquímica, en la cual la concentración de clústeres sintetizados es mayor. Además, se ha investigado un nuevo método de purificación, que no había sido estudiado anteriormente, como es el uso de resinas de intercambio iónico. Estas resinas se utilizan generalmente para la potabilización de agua, puesto que, según su naturaleza, catiónica o aniónica, son capaces de eliminar tanto cationes como aniones de las disoluciones⁹⁴.

Los dos métodos aquí propuestos se van a estudiar para la purificación de la síntesis fotoquímica de plata de baja concentración (10mg/L de plata inicial), aunque los métodos pueden ser fácilmente escalables, por lo que se podrían aplicar de la misma manera a la síntesis escalada.

7.1. METODOLOGÍA

7.1.1. Materiales

Para la purificación de la síntesis se ha requerido de los siguientes reactivos:

- Cloruro sódico ACS reagent, $\geq 99,0\%$ Aldrich
- Hidróxido sódico reagent grade, $\geq 98\%$, pellets (anhydrous) Aldrich
- AmberChrom® (formerly Dowex®) hydrogen form, strongly acidic, 200-400 mesh, Aldrich
- WACG-Na ResinTech®Inc
- MilliQ Water de ZR050P300F2PA70871C System (Merk)
- Ácido nítrico ACS reagent 70%
- Hidróxido amónico ACS reagent 28.0-30.0% NH_3 basis
- Disolución ISA (NaNO_3 , 1M) HANNA HI4013-00

Se han requerido, además, de los siguientes materiales y equipos:

- Vasos de precipitados 2 y 1L
- Barra magnética
- Placa agitadora

7. Purificación de la síntesis fotoquímica de clústeres

- Matraz Kitasato de vidrio pyrex
- Bomba de vacío
- Pinzas
- Placa porosa de vidrio
- Columna de vidrio pyrex
- Rotavapor® R-300 Buchi
- Balanza analítica (Mettler AT100)
- Balón de vidrio pyrex
- Cronómetro
- Tiras de pH pH-Fix 0-14, Fisherbrand
- Espectrómetro de absorción UV-Vis JASCO V-750.
- Electrodo selectivo de iones para plata HI4115 (Hanna Instruments)
- Multímetro para medir conductividad MM41 (Crison)
- Espectrómetro de masas atómica con plasma de acoplamiento inductivo Perkin Elmer NexION 300D, con Ar como gas de transporte y nebulización
- Filtros de teflón 0,2 μm

7.1.2. Procedimiento

En este capítulo se describe el estudio de la purificación de muestras de clústeres conteniendo iones Ag^+ , obtenidas por el procedimiento fotoquímico desarrollado, mediante dos métodos: precipitación y resinas de intercambio catiónico.

7.1.2.1. Purificación mediante precipitación.

Una vez se termina la síntesis se procede a la purificación por precipitación utilizando cloruro o hidróxido sódicos. Para comparar ambos métodos se divide la síntesis en dos partes iguales de 750ml. La manera de proceder en esta purificación es la misma para ambos casos y consiste en los siguientes pasos:

- 1) Preparación de la disolución de cloruro sódico y de la disolución de hidróxido sódico, ambas con una concentración final 1M

- 2) Adición de la cantidad pertinente de reactivo a la síntesis que se quiere purificar
- 3) Tiempo de espera de 24h
- 4) Filtración a vacío

Una vez se filtran las disoluciones se caracterizan mediante ISE e ICP, cuya diferencia -como hemos visto- nos proporciona la cantidad de clústeres en disolución.

Las medidas de ISE se realizan a 25 °C utilizando un baño termostático de circulación PolyScience 9112T11B. Además, durante la precipitación con NaOH el pH aumenta por el exceso de iones hidroxilo, por lo que para poder medir la cantidad de iones de plata adecuadamente las muestras deben ser ajustadas con HNO₃ 0,1M a un pH final de 5 (medido con tiras de pH), puesto que este es el valor que se obtiene para las muestras purificadas con cloruro sódico y, para una buena comparación de los resultados, las medidas de ISE de ambos métodos deben realizarse en las mismas condiciones.

Para el caso del cloruro sódico se han seleccionado tres niveles de concentración con respecto a la concentración de plata en disolución (10ppm):

- 1,25 equivalentes
- 1,5 equivalentes
- 1,75 equivalentes

Para el caso del hidróxido sódico también se estudian 3 niveles de concentración, aunque en esta ocasión la concentración se estima con respecto al pH de disolución. Se seleccionan 3 niveles de pH para el estudio: 9, 12 y 14. La adición en este caso se realiza con la ayuda de una pipeta analítica, añadiendo volúmenes pequeños y midiendo el pH con tiras indicadoras hasta alcanzar el pH deseado (Nota: en el caso de que se excediese el valor del pH se desechaba la muestra).

Ambos estudios se realizan a tres niveles por lo que la muestra de 750ml inicial se divide en 3, es decir, se purifican en cada caso 250ml de síntesis para cada una de las condiciones.

7. Purificación de la síntesis fotoquímica de clústeres

7.1.2.2. Purificación con resinas de intercambio catiónico (DOWEX/WACG) en disolución.

Como ya se ha dicho, en este caso se han seleccionado dos resinas, una de intercambio fuerte: DOWEX y otra de intercambio débil: WACG. Para poder compararlas, la síntesis de 1,5L se divide en dos partes iguales de 750mL y, a continuación, se procede a la purificación. Para este volumen y concentración de iones (aproximadamente 8 mg/L) se necesitan 20g de cada resina. La purificación se ha realizado de la siguiente forma:

- 1) Se pesan 20 g de cada resina en dos vasos de precipitados.
- 2) Se lava la resina con agua MilliQ. Se requieren dos lavados de 10 minutos para cada resina y una posterior confirmación de su limpieza mediante espectroscopia UV-Vis.
- 3) Se agitan vigorosamente las síntesis para elevar su pH hasta 5.
- 4) Se introduce la resina en los 750ml de síntesis y se deja agitando durante 30 minutos.
- 5) Se decanta la síntesis a otro vaso de precipitados.
- 6) Se caracteriza antes de concentrar mediante ISE e ICP
- 7) Se lleva al rotavapor en un balón de 2L y se concentra 50 veces a una temperatura de 30°C.
- 8) Se realiza una caracterización final mediante ISE e ICP

En este caso la caracterización mediante ISE para las muestras purificadas con DOWEX requieren del ajuste de pH, puesto que poseen un pH 2, que es muy ácido para las medidas. Por ello, se ajusta el pH a 5 con la adición de hidróxido amónico 1M.

7.1.2.3. Purificación con resina de intercambio catiónico WACG en columna

Otro procedimiento ensayado consistió en la purificación con resina WACG utilizando una columna conectada a un matraz Kitasato para poder hacer vacío y aumentar la velocidad del proceso. En este caso la purificación se realiza para la totalidad de la síntesis, es decir, 1,5L.

Para una purificación efectiva con este método se requieren 60g de resina WACG que se introducen cuidadosamente en la columna. A continuación, se lava la resina con agua MilliQ haciendo hasta 10 ciclos de agua, comprobándose mediante espectroscopia UV-Vis la limpieza de las columnas. Seguidamente se añade la síntesis, se conecta el vacío y se mide el tiempo con un cronómetro. Igual que en el caso anterior, la síntesis se concentra 50 veces en rotavapor y se mide la concentración de clústeres utilizando las técnicas de ICP e ISE.

7.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.2.1. Precipitación con cloruro e hidróxido sódicos

El método de precipitación se basa en el valor máximo de solubilidad que presenta una sustancia en un determinado disolvente. Si esta solubilidad es baja la disolución se satura provocando la aparición de un sólido o precipitado que posteriormente se puede separar por filtración. Para las dos sales empleadas que forman un precipitado insoluble con los iones de plata, las reacciones que tienen lugar son:

1. $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) \quad K_{\text{ps}} = 1,8 \times 10^{-10}$
2. $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \rightarrow \text{AgOH}(\text{s}) \quad K_{\text{ps}} = 2 \times 10^{-8}$

Ambos productos de solubilidad son muy bajos por lo que, en principio, serían aptos para la eliminación del exceso de iones de plata de la síntesis. Se debe tener en cuenta que, para las síntesis seleccionadas, la concentración de clústeres de las que se parte son las mostradas en la Tabla 11.

Síntesis	Concentración de clústeres (ppm)
257	2,03
258	1,78
259	1,97

Tabla 11. Concentraciones de las síntesis empleadas para el estudio de la purificación con NaCl y NaOH

7. Purificación de la síntesis fotoquímica de clústeres

Para el caso de la precipitación con NaCl, los resultados muestran que, cuando se utilizan 1,25 equivalentes de NaCl (Tabla 12), la cantidad de clústeres que permanece en disolución es aproximadamente solo un 8%, eliminándose un total de 97,9% de los iones. Para la cantidad de 1,5 equivalentes, la concentración de iones de plata eliminados es mayor (98,7%), pero la cantidad de clústeres que quedan en disolución es menor (3%). Por último, para el caso de 1,75 equivalentes de NaCl, se observa una pérdida total tanto de los iones Ag^+ como de los clústeres de la disolución, permaneciendo apenas un 0,2% de la concentración inicial de clústeres.

Muestra	Purificación	ISE (mg/L)	ICP (mg/L)	[AQC] (mg/L)
257	NaCl 1,25	0,171	0,333	0,162
	NaCl 1,5	0,107	0,178	0,071
	NaCl 1,75	Fuera de escala	0,002	0,002
258	NaCl 1,25	0,162	0,199	0,037
	NaCl 1,5	0,068	0,0899	0,0219
	NaCl 1,75	Fuera de escala	0,005	0,005
259	NaCl 1,25	0,162	0,444	0,282
	NaCl 1,5	0,102	0,199	0,097
	NaCl 1,75	Fuera de escala	0,040	0,004

Tabla 12. Resultados de la purificación con NaCl usando diferentes cantidades de la sal

Por tanto, de estas tres condiciones se puede concluir que la precipitación con NaCl utilizando 1,25 equivalentes es la mejor, puesto que se elimina casi la totalidad de los iones y el porcentaje de rendimiento para la concentración de clústeres es el más alto de los tres casos, aunque la pérdida tan grande de clústeres hace necesaria la concentración final de las muestras resultantes y poder obtener concentraciones suficientemente altas de clústeres que se precisan para la mayor parte de las aplicaciones.

En cuanto a la precipitación con hidróxido sódico, se puede observar en la Tabla 13 que, para el primer caso estudiado a pH 9, se consigue retener $\approx 20\%$ de la concentración inicial de clústeres, sin embargo, la cantidad de iones eliminados es tan solo del 80%. Para el segundo caso, a un pH 12, se retiene $\approx 5\%$ (Tabla 11) permitiendo eliminar el 98,9% de los iones totales. Finalmente, para el caso del pH más elevado, se consigue eliminar prácticamente la totalidad de los iones, pero a expensas de retener tan solo el 0,58% de los clústeres, lo cual representa una pérdida casi total de éstos.

Muestra	Purificación	ISE (mg/L)	ICP (mg/L)	[AQC] (mg/L)
257	NaOH 9	0,973	1,115	0,141
	NaOH 12	0.026	0,1413	0,115
	NaOH 14	Fuera de escala	0,026	0,026
258	NaOH 9	0,810	0,987	0,177
	NaOH 12	0,174	0,261	0,0871
	NaOH 14	Fuera de escala	0,005	0,005
259	NaOH 9	1,953	2,781	0,828
	NaOH 12	0,050	0,135	0,085
	NaOH 14	Fuera de escala	0,004	0,004

Tabla 13. Resultados de la purificación con NaOH a diferentes niveles de pH

Por lo tanto, con este método de purificación se obtienen los mejores resultados de eliminación de iones para un pH de 12, aunque se sigue observando una alta pérdida de clústeres.

Si se comparan ambos métodos se puede llegar a la conclusión de que la velocidad de precipitación es lo que tiene una mayor influencia en los resultados, ya que ambos métodos dan resultados similares. En ambos casos, un aumento de equivalentes (en el caso de NaCl) o un aumento del pH (en el caso de NaOH) aumenta la velocidad de precipitación con lo que el precipitado “arrastra” consigo a los clústeres.

Y, viceversa, si la precipitación es más suave, se pierden menos clústeres a cambio de una menor eliminación de iones.

Cabe destacar, que en el caso de las muestras purificadas con hidróxido sódico necesitarían de un ajuste de pH, con ácido nítrico, por ejemplo. Por ello, de cara a futuras aplicaciones se recomendaría el uso de cloruro sódico, puesto que son muestras con un grado de pureza mayor.

7.2.3. Purificación con resinas de intercambio catiónico

Debido a las dificultades que presenta la purificación por precipitación, se procedió al estudio de la purificación con resinas de intercambio catiónico. Estas resinas son polímeros con grupos funcionales capaces de intercambiar iones (cationes o aniones), que se encuentran dentro de su estructura, por iones de una disolución que se encuentra en contacto con este polímero. Aproximadamente un 90% de las resinas de intercambio iónico se basan en una matriz de poliestireno, que se entrecruza debido a la presencia de divinilbenceno para dar lugar a una estructura polimérica tridimensional más estable, presentándose visualmente como perlas de tamaños uniformes, entre 0,3 y 1,2mm. El polímero es activado y funcionalizado para convertir las perlas de plástico en resinas de intercambio iónico.

Según la funcionalización realizada se distinguen dos tipos principales de resinas: intercambio aniónico o catiónico. Para nuestro caso, puesto que el objetivo es eliminar los cationes Ag^+ , se seleccionan resinas de intercambio catiónico. En concreto se han seleccionado dos resinas, conocidas bajo los nombres comerciales de DOWEX y WACG. La primera de ellas es un tipo de resina conocida como fuertemente ácida, donde las perlas de la resina se ponen en contacto con ácido sulfúrico concentrado, reacción conocida como sulfonación, obteniéndose el sulfonato de poliestireno que es un ácido fuerte, lo que le va a permitir intercambiar los cationes de plata por protones H^+ . La resina WACG se conoce como resina de intercambio catiónico débil, en este caso las resinas no se producen por activación de las perlas de poliestireno, sino que están hechas de polímeros acrílicos bien a partir de acrilonitrilo o de acrilato de metilo; este polímero se hidroliza para formar grupos carboxílicos, que seguidamente se convierten a la forma

sódica con la adición carbonato de sodio. De este modo se consigue la resina WACG-Na utilizada en el presente trabajo que intercambia los cationes de sodio Na^+ por los cationes de plata. Como se puede ver en la Figura 42, la estructura⁹⁵ de las dos resinas es muy diferente, por lo que se tratará, a lo largo de este capítulo, de ver cómo la diferente estructura puede afectar a la eficiencia del proceso de purificación.

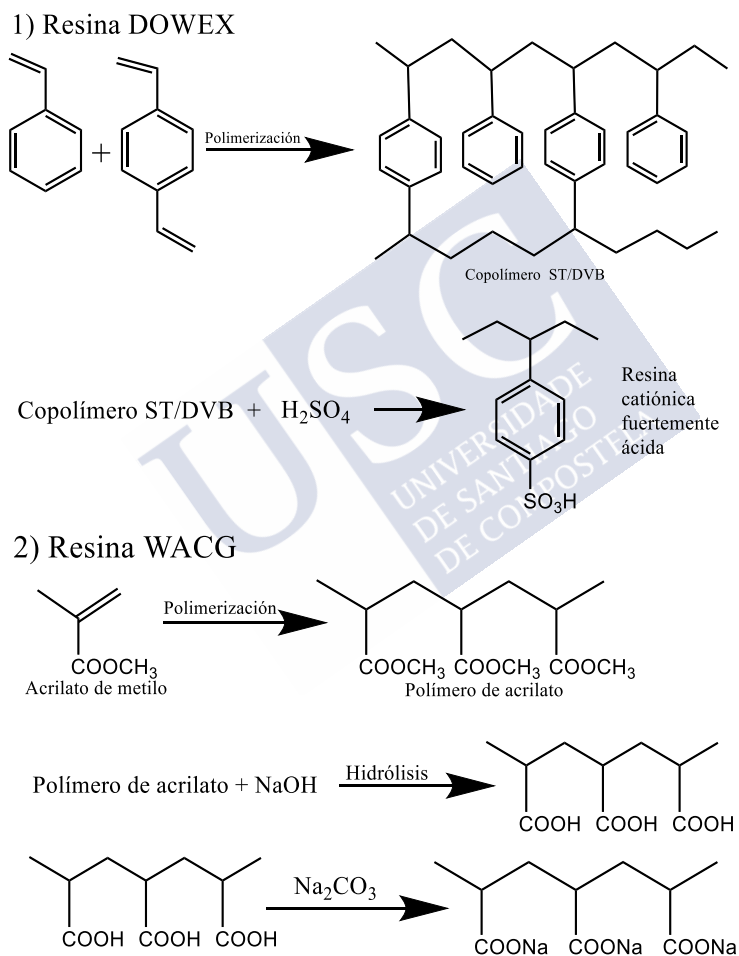


Figura 42 1) Reacción de síntesis del copolímero estireno/divinilbenceno del que se componen las perlas de intercambio iónico DOWEX; 2) Reacción de síntesis del acrilato de metilo hidrolizado para la formación de la resina de intercambio iónico WACG.

7. Purificación de la síntesis fotoquímica de clústeres

La principal diferencia práctica entre las dos resinas estudiadas es el intervalo de pH en el que pueden ser empleadas. La resina DOWEX actúa con eficacia en todo el intervalo de pH, mientras que la resina WACG solo actúa correctamente por encima de un $\text{pH} \approx 4,5$.

Su funcionamiento teórico concuerda perfectamente con lo observado experimentalmente, puesto que para el uso de la resina DOWEX se observa una disminución del pH desde 4,5 (que es el pH final de la síntesis) hasta un valor de 2, debido al aumento de la concentración de protones en el medio. En el caso de la resina WACG-Na ocurre lo contrario, pues en este caso el catión que se intercambia es el sodio, que no interfiere en el pH. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la disolución antes de ser purificada se encuentra a pH 5 después de ser agitada vigorosamente para eliminar el CO_2 , lo que indica que hay una concentración de protones que, como cargas positivas, son susceptibles de ser intercambiados por cationes sodio. Por tanto, cuando se usa esta resina el pH final sube a 7, neutro, puesto que no solo se intercambian los cationes de plata, sino que también lo hacen los protones. Además, se ha observado experimentalmente que los protones son los primeros en ser intercambiados puesto que, a los diez minutos de contacto con la resina, cuando todavía los cationes de plata no han sido eliminados en su totalidad, el pH de la disolución es ya de 7. Esto concuerda claramente con lo esperado, puesto que los protones al tener un tamaño inferior son más fácilmente intercambiables.

Tal y como se especifica en la metodología, las síntesis tratadas con resinas se han dividido en dos partes, de 750ml cada una, para poder comparar los resultados. La concentración de las muestras una vez purificadas es la que se muestra en la Tabla 14. Como se puede apreciar la concentración de clústeres obtenidos con la resina DOWEX es la mayor de todos los casos, consiguiendo eliminar el 99,86 % de los iones de plata y conservando el 1 % de los clústeres en disolución. Mientras que en el caso de la WACG se eliminan el 99,95% de los iones, pero solo se conserva el 0,16% de los clústeres. Por tanto, la pérdida de clústeres es elevada en los dos casos, pero es más de 5 órdenes de magnitud mayor para la resina WACG, con una eliminación de los iones prácticamente similar.

Síntesis	Resina	[AQC inicial] (mg/L)	ICP (mg/L)	ISE (mg/L)	[AQC final] (mg/L)
140	DOWEX	2,795	0,047	0,02	0,027
	WACG		0,008	0,006	0,002
141	DOWEX	1,585	0,009	0,003	0,006
	WACG		0,0036	F.E	0,0036
143	DOWEX	1,461	0,034	0,009	0,025
	WACG		0,008	0,004	0,004

Tabla 14. Resultados de las purificaciones con las resinas catiónicas de intercambio fuerte (DOWEX) y de intercambio débil (WACG)

En resumen, tal y como se muestra de una manera más visual en la Figura 43, con muestras concentradas en rotavapor 50 veces, la resina DOWEX presenta valores más elevados de concentración de clústeres en todos los casos estudiados (véase apartado de anexos). La variación de los resultados entre las muestras se debe a las diferencias de conversión inicial en las diferentes síntesis tal y como se ha comentado anteriormente.

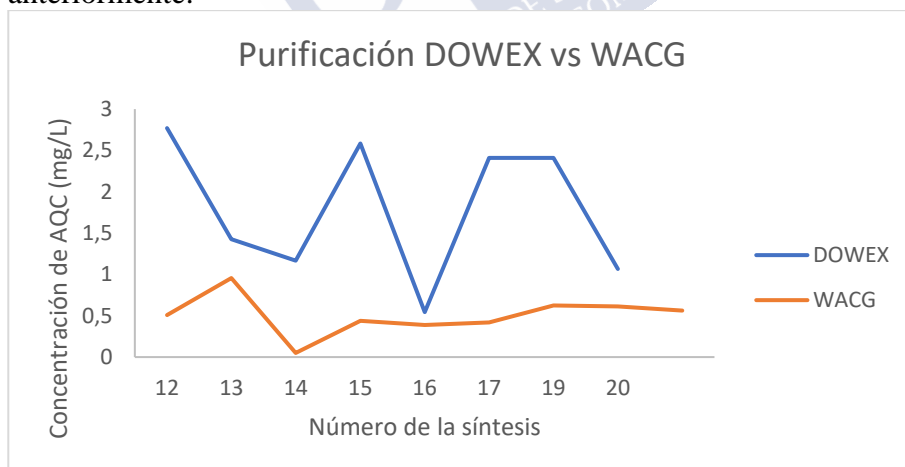


Figura 43. Gráfico comparativo de diferentes muestras purificadas con resina DOWEX y WACG concentradas cincuenta veces

7. Purificación de la síntesis fotoquímica de clústeres

La explicación de las diferencias claras observadas entre estas dos resinas radica en su propia naturaleza. Como se muestra en la Figura 42, la estructura polimérica de la resina WACG posee un mayor número de grupos funcionales con capacidad intercambiadora que la DOWEX (prácticamente el doble), por lo que -en condiciones similares- habrá un mayor número de iones/clústeres intercambiados y, por tanto, una mayor pérdida de clústeres.

7.2.4. Purificación con resina WACG en columna

Para intentar mejorar los resultados de las resinas de intercambio iónico, se propuso un proceso de purificación en columna (Figura 44), de manera que se pueda reducir el tiempo de contacto de la muestra con la resina, desfavoreciendo de esta forma la posible interacción de los clústeres con los grupos funcionales y, por tanto, disminuir las pérdidas de clústeres.

Hemos observado que, utilizando este método a vacío, se reduce el tiempo de purificación de 30 a 1,5 minutos, aunque, tal y como se especifica en el apartado de la metodología, es necesario utilizar una cantidad de 60g de resina WACG, que es tres veces superior a la usada en disolución.

Para analizar los resultados y caracterizar mejor las muestras finales, se procedió a concentrar las muestras en rotavapor.

Tal y como se puede observar en la Tabla 16, la concentración de clústeres sigue siendo muy baja y del orden de lo conseguido con la resina en disolución. Por

lo tanto, se deduce que este método en columna, aunque es un método rápido, sigue planteando los mismos problemas de pérdida de clústeres en el proceso de eliminación de iones Ag^+ de las muestras sintetizadas.



Figura 44. Purificación con resina WACG en columna.

SÍNTESIS	ISE (mg/L)	ICP (mg/L)	AQC (mg/L)
208	F.E.	0,2679	0,2679
209	0,007	0,172	0,165
210	0,009	0,272	0,263
211	0,012	0,217	0,205
212	0,003	0,167	0,164
213	0,02	0,3456	0,3436

Tabla 15. Resultados de la purificación con la resina WACG en columna concentrado 50 veces (F.E, fuera de escala).

7.3. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha estudiado el uso de dos métodos de purificación para la eliminación de los iones de plata que permanecen en disolución tras finalizar la síntesis de clústeres. Los métodos empleados fueron de dos tipos: precipitación y resinas de intercambio catiónico.

En el primero de ellos se ha obtenido una pérdida de clústeres muy elevada. Pese a esa pérdida se ha concluido que, para ese método de precipitación, es más adecuado emplear una concentración de cloruro sódico 1,25 equivalentes de los iones presentes.

Para el caso de las resinas, la pérdida de clústeres también es muy elevada, pudiendo destacarse que con la resina DOWEX se obtienen resultados más favorables que con la resina WACG, puesto que esta última posee más centros intercambiadores que pueden interaccionar con los clústeres atrapándolos en la red polimérica, por lo que son eliminados de la disolución junto con los iones. Se descarta asimismo que el empleo de columnas mejore la eficiencia de la separación.

Se ha visto, pues, a lo largo de este capítulo que, en los 4 métodos ensayados, la eliminación de cationes da lugar a una pérdida importante de clústeres en las muestras purificadas. Una posible explicación de las bajas eficiencias obtenidas puede encontrarse en la posible interacción, aunque débil, de los clústeres con los iones Ag^+ , formando estos una

7. Purificación de la síntesis fotoquímica de clústeres

posible esfera de coordinación, con lo que, o bien quedarán retenidos en la columna al igual que los iones Ag^+ y, dado su pequeño tamaño, se podrían incluso introducir de forma irreversible en la misma, o bien serán arrastrados con los demás iones Ag^+ durante el proceso de precipitación.

En estudios posteriores se han intentado recuperar las resinas mediante lavados, estudiando la concentración de plata total y de plata iónica que se desprendía tras los lavados de las resinas. En este caso cabe destacar que la resina WACG no ha sido posible recuperarla de ningún modo. Por otro lado, la resina DOWEX se ha podido recuperar parcialmente con lavados de agua con un 5% de ácido sulfúrico. En el estudio del agua de lavado de esta resina solo se han detectado cationes de plata en ningún caso se han podido medir concentraciones de AQC. Lo que implica que los clústeres se quedan retenidos fuertemente en la estructura de la resina dificultando su extracción. Una posible explicación de este hecho puede ser que la resina presenta en su estructura gran cantidad de átomos de azufre y los clústeres presentan afinidad por estas estructuras.

Cabe destacar finalmente que, si se comparan los resultados de purificación de las síntesis fotoquímicas con la síntesis electroquímica, a pesar de que con el procedimiento electroquímico se consiguen muestras más puras, la concentración de clústeres obtenida es mucho menor, lo que hace que sea necesario concentrar mucho las muestras para sus aplicaciones (del orden de 1000 veces, como mínimo). Sin embargo, con las síntesis fotoquímicas es suficiente concentrarlas tan solo ≈ 50 veces. Por lo tanto, con la síntesis fotoquímica de peróxido se obtienen rendimientos mayores, consiguiendo un mayor volumen de muestras con mayor concentración de clústeres de elevada pureza.

Es de destacar que las muestras sintetizadas mediante el método fotoquímico de peróxido y purificadas (bien por precipitación con NaCl o bien con resina DOWEX) han sido utilizadas en estudios catalíticos y en aplicaciones biomédicas (dos de los campos de aplicación más importantes de los clústeres sintetizados) con resultados positivos, lo que confirma la presencia de Ag_5 en las muestras, aunque -tal y como se ha comentado en el capítulo anterior- existirá una pequeña polidispersidad de tamaños de clústeres en las muestras sintetizadas.

Las pruebas realizadas se pueden ver más detalladamente en las Tesis de Blanca Domínguez Loidi (propiedades biomédicas) e Iria Rodríguez Arias (catálisis)^{96,97}.



8. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE CLÚSTERES DE 2 Y 3 ÁTOMOS DE PLATA

La síntesis de clústeres desnudos con atomicidad controlada es una de las principales finalidades de cara a su futura aplicación, puesto que sus propiedades dependen fuertemente del número de átomos. Así, por ejemplo, los clústeres de tres átomos (al menos, de Ag, Cu y Au) tienen propiedades completamente diferentes (por ej. se intercalan en el ADN, aumentando la descompactación de la cromatina y dando lugar a un aumento apreciable de las propiedades de los antitumorales actuales - véase más adelante-) de los clústeres de 5 átomos⁹⁷ (como los que se sintetizaron en los capítulos anteriores) que poseen propiedades catalíticas muy importantes.

Conseguir síntesis monodispersas de clústeres es una labor complicada ya que requiere de un preciso control cinético. Hasta el momento, en la presente tesis, se ha descrito la síntesis y purificación de

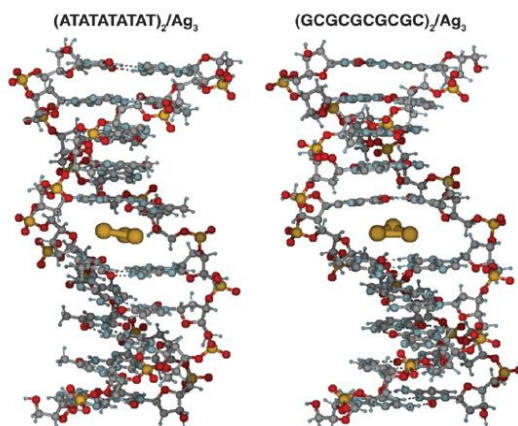


Figura 45. Interacción de los clústeres de plata de 3 átomos con las hebras de ADN Imagen sujeta a Copyright obtenida de la referencia 29 ver en anexos el permiso de publicación

clústeres de plata por un medio fotoquímico, mediante el cual se han conseguido concentraciones elevadas de clústeres de plata puros y bastante monodispersos, conteniendo preferentemente clústeres de 5 átomos. Sin embargo, actualmente es difícil, mediante el método fotoquímico, obtener clústeres de tamaño inferior de manera controlada. Es por ello por lo que, para la producción escalada de clústeres de tamaño inferior (concretamente Ag_3) se ha optado por utilizar el método electroquímico.

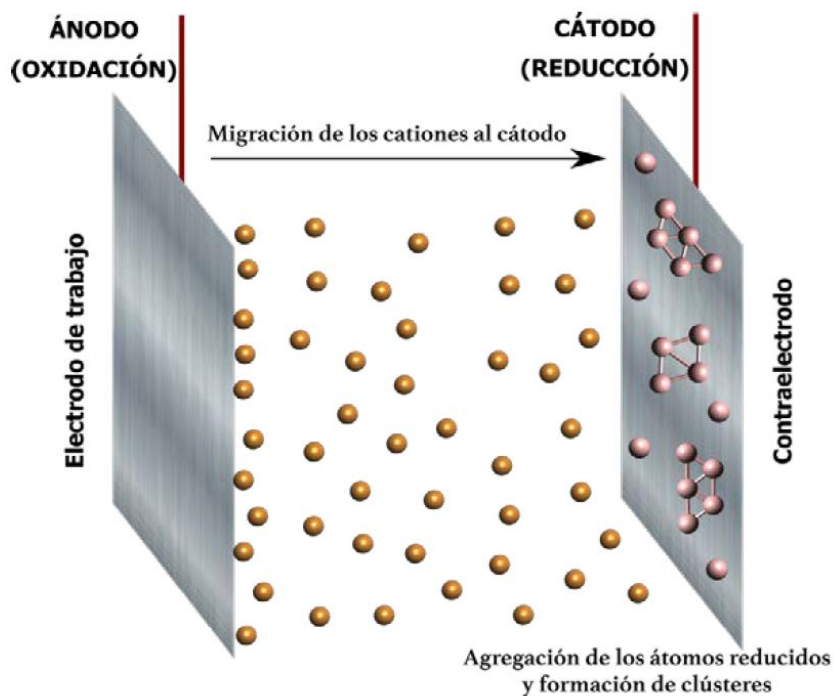


Figura 46. Esquema del proceso de síntesis electroquímica de clústeres metálicos. Imagen obtenida de la referencia 10 ver permisos en anexos

Para la síntesis de clústeres de plata de muy pequeña atomicidad hemos considerado el método electroquímico descrito por el doctor D. Buceta, publicado en 2015²⁹, mediante el cual se obtenían casi exclusivamente clústeres de Ag_2 y Ag_3 . A pesar de este preciso control de tamaños, basado en un ajuste preciso de diversos parámetros experimentales, tales como la temperatura, el voltaje aplicado, la

rugosidad y la limpieza de los electrodos, etc., las concentraciones finales conseguidas eran muy bajas, por lo que las muestras sintetizadas necesitaban ser concentradas varios órdenes de magnitud en rotavapor. Por este motivo, en el presente capítulo nos propusimos realizar un escalado de esa síntesis electroquímica, con el objetivo de aumentar las concentraciones finales manteniendo la monodispersidad.

Antes de comenzar con el ajuste de parámetros para el escalado de la síntesis, es necesario describir brevemente cómo funciona la síntesis electroquímica. Tal y como se observa en la Figura 46, para esta síntesis son necesarios un cátodo y un ánodo metálicos, donde, por lo menos, el ánodo sea del mismo material que el de los clústeres deseados. Al aplicar un potencial entre los dos electrodos se produce la oxidación del ánodo, o electrodo de trabajo, generando iones metálicos; posteriormente los iones migran hacia el cátodo, o contraelectrodo donde los iones se reducen en su superficie. Posteriormente, los átomos reducidos sobre la superficie del contraelectrodo dan lugar a los clústeres del metal deseado.

Con el objetivo de conseguir muestras monodispersas se debe tener en cuenta la elevada dependencia de esta síntesis con una gran variedad de parámetros fisicoquímicos involucrados en la misma como, por ejemplo, la temperatura, el voltaje, la topografía superficial de los electrodos, etc. La minuciosa optimización de cada uno de estos parámetros es lo que permite obtener clústeres de tamaños específicos. Sin embargo, aunque la optimización pueda resultar tediosa, el método electroquímico ofrece un mejor control sobre las variables que afectan a la cinética de la reacción en comparación con otros, como el método fotoquímico anteriormente descrito o métodos químicos, resultando más efectivo para la síntesis de tamaños de clústeres monodispersos. Además, la síntesis electroquímica es uno de los métodos más limpios para la producción de clústeres, puesto que no necesita que se añada ningún otro reactivo a excepción de las láminas metálicas que funcionan como electrodos.

La gran pureza de estas síntesis electroquímicas hace que puedan ser caracterizadas de una manera muy precisa con el uso de técnicas sencillas, como la espectroscopia UV-Visible o la espectroscopia de fluorescencia. Estas técnicas, no podían ser empleadas en las síntesis

fotoquímicas descritas anteriormente para la determinación de los clústeres, puesto que la presencia de nitratos, IPA, etc. da lugar a interferencias en los espectros, dificultando su caracterización. El espectro UV-Visible de los clústeres puros, que tienen un comportamiento molecular, muestra bandas bien definidas, que pueden ser usadas para su caracterización y, además, permite apreciar la presencia de nanopartículas o especies de tamaño mayor. Mediante la espectroscopia de fluorescencia se puede no solo confirmar la presencia de clústeres, sino que, como vimos, utilizando la ecuación del modelo del *jellium*, se puede calcular también la atomicidad del clúster, en función de la energía de su banda prohibida.

La finalidad principal de este estudio es el escalado de la producción de clústeres de plata de 3 átomos con vistas a su aplicación en el campo de la biomedicina puesto que, como se mencionó anteriormente, estos clústeres son capaces de intercalarse entre las hebras de ADN dando lugar a una gran distorsión estructural (Figura 45), lo cual puede ser empleado para favorecer la entrada de agentes antitumorales en el ADN (como el cisplatino), aumentando así su eficiencia anticancerígena. En concreto, el cisplatino -cis-diaminodicloroplatino (II)- es un agente alquilante que se usa habitualmente en clínica para el tratamiento de diferentes tipos de cáncer, como por ejemplo carcinomas o linfomas, pero que también presenta multitud de efectos adversos, ya que al ser muy pequeña la cantidad de este agente que puede acceder al ADN, se hace necesaria la utilización de elevadas concentraciones de este, provocando efectos secundarios no deseables. Por tanto, con la aplicación de clústeres de tres átomos, al favorecerse la efectividad del cisplatino, se puede disminuir la cantidad de este último y aminorar los efectos adversos del medicamento. Por este motivo y, con la idea de una aplicación tan importante de estos clústeres, se ha realizado este estudio para lograr una síntesis robusta y escalada, que permita obtener concentraciones elevadas de clústeres de tres átomos.

8.1. METODOLOGÍA

8.1.1. Materiales

Durante la presente síntesis se ha precisado de los siguientes materiales y equipos:

- Lámina de plata 99% de pureza Goodfellow
- Papel de lija Wollcraft (tamaño 1200)
- Milli-Q Water de ZR050P300F2PA70871C System (Merk)
- Electrodo de referencia de hidrógeno Hydroflex
- Potenciostato Autolab PGSTAT 20
- Baño termostático
- Placa agitadora
- Barra magnética
- Vaso de precipitados 1L de teflón
- Pinzas de cocodrilo
- Soportes
- Espectrómetro de absorción UV-Vis JASCO V-750.
- Electrodo selectivo de iones para plata HI4115 (Hanna Instruments)
- Multímetro para medir conductividad MM41 (Crison)
- Espectrómetro de masas atómica con plasma de acoplamiento inductivo Perkin Elmer NexION 300D, con Ar como gas de transporte y nebulización
- Liofilizador Lyovapor L-200 BUCHI
- Sonicador
- Nitrógeno líquido

8.1.2. Procedimiento

En este capítulo se trata de optimizar la síntesis electroquímica anteriormente desarrollada. Para ello se ha comenzado el estudio variando tres parámetros cruciales para la cinética de reacción: voltaje, temperatura y tiempo. Todas estas síntesis iniciales se han llevado a cabo en etapas cortas de 15 minutos, tras las cuales, las síntesis se caracterizaban mediante espectroscopia de absorción UV-Vis y fluorescencia. Se muestra, a continuación, el proceso de preparación de

los electrodos, las condiciones de síntesis para cada uno de los parámetros estudiados y el posterior tratamiento de los electrodos y de las muestras tras las síntesis.

8.1.2.1. Preparación de la celda electroquímica

Para la preparación de la celda electroquímica utilizada en la síntesis, se requiere de los siguientes pasos:

1. Se lijan los electrodos con lija de tamaño de grano de 1200
2. Se lavan los electrodos con abundante agua Milli-Q
3. Se sonicán los electrodos en agua Milli-Q durante 5 minutos
4. Se aclaran de nuevo con abundante agua
5. Se colocan los electrodos enfrentados paralelamente dentro de un vaso de precipitados de teflón de un 1L separados entre sí 1,5cm
6. Se conecta el potenciostato a los electrodos (ánodo y cátodo) con ayuda de pinzas de cocodrilo

Una vez realizados todos estos pasos se puede proceder a la síntesis. Se detallan a continuación los parámetros utilizados en la síntesis.

8.1.2.2. Estudio del efecto del voltaje

El primer parámetro estudiado es el voltaje. Se muestran a continuación los parámetros fijados en las síntesis para el estudio del voltaje óptimo:

Parámetro	Valor
Superficie del electrodo	17,5cm ²
Temperatura	12°C
Agitación	400rpm
Volumen de síntesis	400mL

Tabla 16. Valores de los parámetros de las síntesis llevadas a cabo para el estudio del voltaje óptimo

Las síntesis se realizan por triplicado utilizando dos valores de voltaje: 1 y 1,5V.

8.1.2.3. Estudio del efecto de la temperatura

El siguiente parámetro estudiado es el de la temperatura. Para llevar a cabo su estudio se han fijado los siguientes valores:

Parámetro	Valor
Superficie del electrodo	17,5cm ²
Voltaje	1V
Agitación	400rpm
Volumen de síntesis	400mL

Tabla 17. Valores de los parámetros de las síntesis llevadas a cabo para el estudio de la temperatura óptima

En este caso también se utilizan dos niveles para el estudio del efecto de la temperatura (12 y 25°C) y se realizan las síntesis por triplicado.

8.1.2.4. Efecto del efecto del tiempo de reacción

Una vez estudiados los parámetros anteriores, se procedió a optimizar el tiempo de reacción. Este estudio se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones:

Parámetro	Valor
Superficie del electrodo	17,5cm ²
Voltaje	1V
Temperatura	12°C
Agitación	400rpm
Volumen de síntesis	400mL

Tabla 18. Valores de los parámetros óptimos de las síntesis llevadas a cabo para el estudio del tiempo óptimo de reacción.

El estudio del tiempo se realiza en períodos de 15 minutos evaluando cómo varían los espectros de fluorescencia. La síntesis se detiene en el momento en el que comienzan a formarse clústeres de tamaños mayores de tres átomos.

Una vez estudiados estos tres parámetros, se seleccionan los valores óptimos teniendo en cuenta los espectros de fluorescencia y de absorción realizados. Tras haber seleccionado los parámetros óptimos de las síntesis se determinan finalmente las concentraciones de clústeres totales presentes en las síntesis, mediante ISE e ICP-MS.

8.1.2.5. Estudio del tratamiento de los electrodos

Los electrodos empleados tienen la característica de que la lámina de plata se puede usar por las dos caras. Para comprobar el efecto del cambio de cara en las síntesis, se ha realizado un estudio de la síntesis (utilizando las condiciones presentadas en la Tabla 18) efectuando los siguientes cambios:

- En primer lugar, se usa la cara opuesta del electrodo que actúa como cátodo dejando el ánodo en su forma inicial
- A continuación, se vuelve a poner el cátodo en su forma original y se utiliza la otra cara del ánodo.

Las síntesis se realizan por triplicado y se caracterizan mediante espectroscopia de fluorescencia.

Por otro lado, se estudia también el efecto de un tratamiento térmico sobre los electrodos y el efecto que tiene el mismo sobre los resultados de la síntesis. El tratamiento térmico consiste en llevar las láminas de plata de los electrodos a 400°C, manteniendo el tratamiento en un horno durante 12 horas. Una vez realizado este tratamiento, se lijan las superficies para retirar la capa de óxido de plata formada. Se han realizado 5 ciclos completos consistentes en: lijar, lavar con abundante agua y sonicar durante 5 minutos. De este modo se asegura que todo el óxido se elimine y no interfiera negativamente en la síntesis. Una vez preparados de esta forma los electrodos se realiza la síntesis con los parámetros de la Tabla 18. La síntesis se caracteriza mediante fluorescencia para conocer los tamaños de clústeres obtenidos.

8.1.2.6. Liofilización de muestras

En la presente tesis se ha ensayado asimismo un nuevo método para preparar muestras concentradas de clústeres, consistente en la liofilización de las muestras. Este procedimiento se ensayó para evitar la pérdida de clústeres observada cuando se utilizan evaporadores rotatorios, ya que los clústeres pueden -por su pequeño tamaño- introducirse de forma irreversible dentro del vidrio.

Este proceso se lleva a cabo de la siguiente forma:

1. La síntesis se lleva a cabo en un balón de 1L de capacidad
2. Este balón se pone en contacto con nitrógeno líquido (-195,8°C), para congelar las muestras de la forma más instantánea posible.
3. Se lleva la muestra a sequedad en el liofilizador
4. Se redispersan los clústeres en un volumen de 40mL de agua Milli-Q

Una vez realizados estos pasos las síntesis se caracterizan de nuevo utilizando las técnicas ISE e ICP-MS.

8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.2.1. Diseño de nuevos electrodos

Antes de tratar el efecto de la variación de las diferentes variables modificadas en el presente estudio es necesario destacar las diferencias entre los electrodos diseñados para la presente síntesis y los utilizados por D. Buceta en la síntesis de 2015. En aquella, se utilizaban dos electrodos de 2,5 cm² de superficie, uno de plata (electrodo de trabajo) y otro de platino (contraelectrodo), con forma rectangular. Sin embargo, para esta síntesis se han empleado dos electrodos circulares, tal como se puede apreciar en la Figura 47. Como se puede ver, las placas metálicas se encuentran dentro de una estructura de teflón, material inerte, que, mediante un sistema de compresión, aísla la parte trasera del electrodo evitando el contacto con el agua. Con este diseño se ha incrementado la superficie del electrodo hasta 17,5 cm², lo cual implica un aumento en la producción de iones de plata durante la reacción. Además, con los electrodos incorporados en una estructura de teflón se evita el empleo de resinas adhesivas, produciendo una síntesis más pura, ya que se ha visto que los clústeres producidos durante la síntesis

pueden electrocatalizar la descomposición de las resinas adhesivas. Por otro lado, estos electrodos se podrían utilizar por ambas caras, aprovechando al máximo el rendimiento de la lámina de plata y reduciendo los costes de la síntesis.

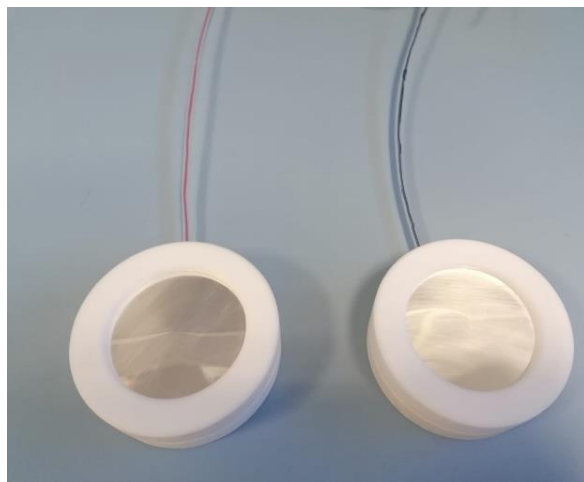


Figura 47. Electrodos empleados en la síntesis electroquímica de clústeres de dos y tres átomos de alta concentración.

Es necesario destacar que en esta síntesis no se emplea platino como contraelectrodo, si no que este es sustituido por plata. Esto conduce a una síntesis menos laboriosa, eliminando del proceso requerido de la limpieza por voltamperometría cíclica que se necesitaba para el platino.

Por último, la reacción estudiada en el presente caso transcurre en ambiente oxidante, es decir, en presencia de oxígeno, a diferencia de la síntesis de D. Buceta realizada bajo atmósfera de nitrógeno. Eliminando este paso se simplifica mucho la reacción, facilitando su escalado.

Todas estas diferencias introducidas hacen necesario un nuevo estudio de la optimización de los diferentes parámetros cinéticos, con el objetivo de incrementar la concentración de clústeres, con respecto a la síntesis descrita en 2015, manteniendo al mismo tiempo la monodispersidad de tamaños.

8.2.2. Estudio del efecto del voltaje

El voltaje es, sin duda, uno de los parámetros más decisivos de todos los estudiados puesto que determina la velocidad de oxidación y reducción, en definitiva, la cinética global de la reacción⁹⁸. Por tanto, encontrar un valor adecuado es crucial para controlar la atomicidad de los clústeres sintetizados.

Por un lado, elevados voltajes conducen a una mayor cantidad de iones de plata que migran hacia el cátodo para ser reducidos y, por tanto, a una mayor concentración de clústeres formados, pero también una mayor probabilidad de que se formen clústeres de tamaños mayores o incluso nanopartículas. Por otro lado, el uso de voltajes bajos favorece el control cinético de la reacción, pero disminuye mucho la concentración de iones plata producidos, con lo cual la reducción se dificulta y con ello la síntesis de clústeres. Por ello es importante encontrar un valor óptimo para el voltaje.

Tal y como se ha especificado en la metodología, se ha estudiado la síntesis para dos valores de voltaje: 1 y 1,5V. Las síntesis realizadas se han caracterizado mediante espectroscopia de fluorescencia, que permite el cálculo del tamaño de los clústeres sintetizados, aplicando el modelo del *jellium*:

$$N = \left(\frac{E_{fermi}}{E_g} \right)^3$$

En la Figura 48 se muestra el espectro de fluorescencia de la síntesis llevada a cabo aplicando 1V. En dicha figura se pueden observar dos bandas claras situadas a 300nm y 350nm. Aplicando el modelo del *jellium* y, teniendo en cuenta que el nivel de Fermi para la plata en estado masivo tiene un valor de 5,4eV, se obtiene que esas bandas corresponden a clústeres de Ag₂ y Ag₃, respectivamente. En la Figura 49 se muestra el espectro de fluorescencia de la síntesis aplicando 1,5V. En este caso se observa, aparte de las dos bandas anteriormente comentadas, un hombro a 410nm que se corresponde - aplicando el mismo modelo- con la presencia de clústeres de Ag₅. Comparando ambos espectros se puede observar cómo, además, en el

primer caso, utilizando 1V, se obtiene mayor cantidad de Ag_3 que de Ag_2 .

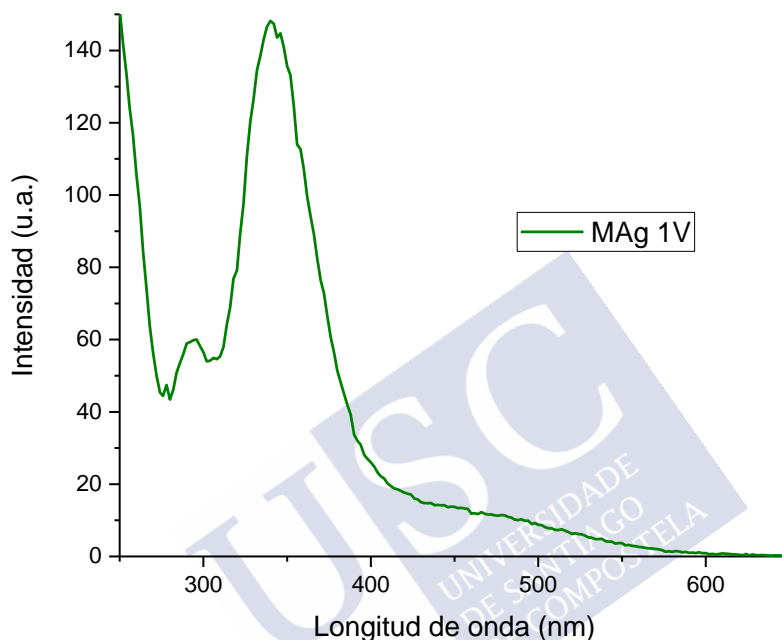


Figura 48. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica de clústeres de plata aplicando 1V entre los electrodos

Se puede pues deducir que 1V es el voltaje más adecuado para la producción de clústeres de dos y tres átomos de plata, siendo mayoritaria la presencia de Ag_3 .

A modo comparativo, en la síntesis de referencia publicada en 2015 el voltaje óptimo era de 2V, es decir, el doble que para el presente caso. Esto se debe a que, al haberse aumentado la superficie del electrodo, la cantidad de iones que se genera es evidentemente mayor y, por tanto, se necesita de un menor voltaje para controlar adecuadamente la cinética.

En conclusión, los mejores resultados en el estudio del voltaje se han conseguido con 1V, por lo que ese voltaje será el que se emplee en los siguientes estudios.

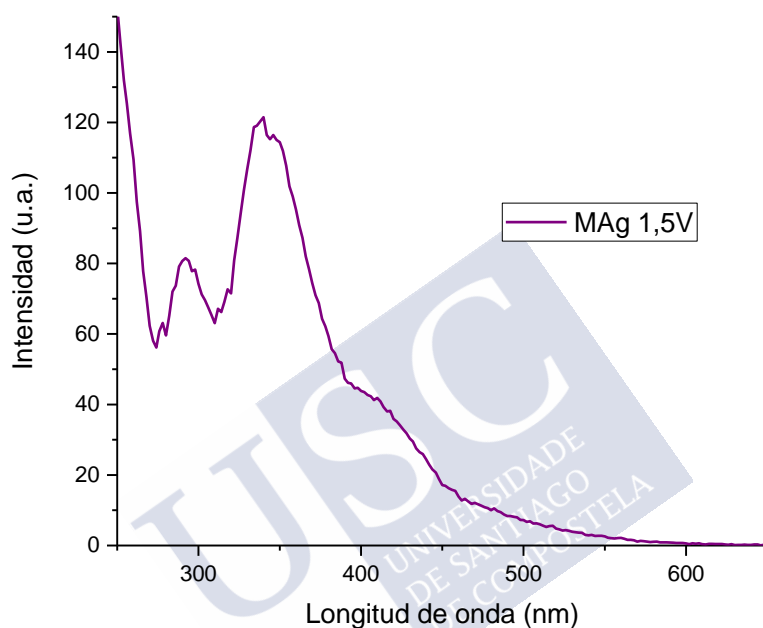


Figura 49. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica de clústeres de plata aplicando 1,5V entre los electrodos

8.2.3. Estudio del efecto de la temperatura

El siguiente parámetro estudiado fue el efecto de la temperatura de reacción, ya que este parámetro afecta tanto a la oxidación como a la reducción y, por supuesto, a la migración de los iones en la disolución. En principio, es de esperar que a temperaturas bajas la migración se ralentice y, por tanto, el número de iones de plata que llegan al cátodo sea menor, disminuyendo así la concentración de clústeres formados, pero favoreciendo el control cinético.

En este caso se han estudiado dos niveles de temperatura: 12 y 25°C. Obsérvese en la metodología que para el estudio del voltaje la

temperatura fijada había sido de 12°C. La caracterización de los clústeres se ha realizado mediante espectroscopia de fluorescencia.

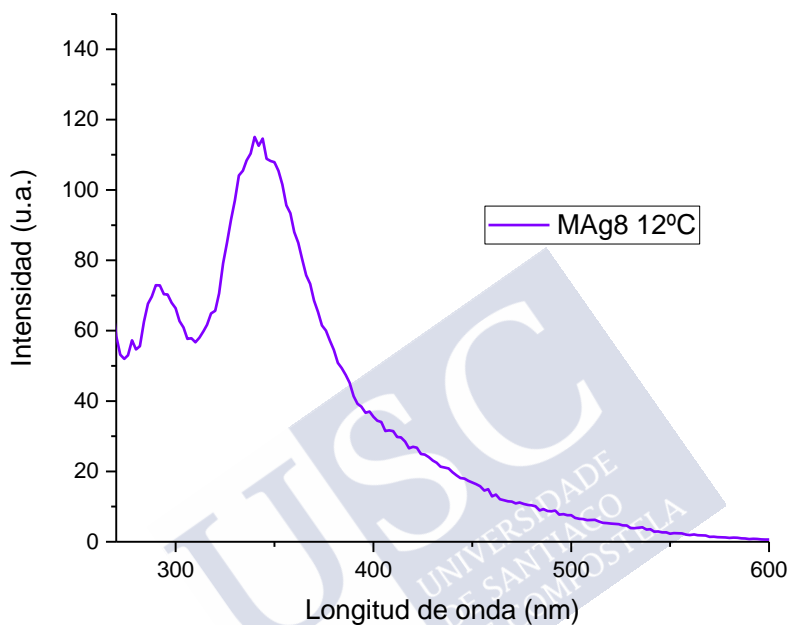


Figura 50. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica de clústeres de plata a una temperatura de 12°C

En el caso de la temperatura baja (Figura 50) se observan dos bandas claras a 300 y 350nm que, tal y como se ha calculado anteriormente, corresponden con tamaños de clústeres de dos y tres átomos. Sin embargo, para el caso de la temperatura de 25°C (Figura 51) se observa un hombro a 410nm confirmando la presencia de clústeres de cinco átomos. Además, para el caso de la temperatura más elevada se puede observar como las intensidades de las bandas a 300 y a 350 nm son inferiores con respecto al espectro de emisión de la síntesis llevada a cabo a 12°C, lo que es indicativo de que, tal como se esperaba, a temperaturas más elevadas se favorece el crecimiento de clústeres mayores. A modo comparativo, en la síntesis de 2015 el

óptimo de temperatura se establecía a 25°C, lo cual demuestra nuevamente que al aumentar el área del electrodo la reacción se ve

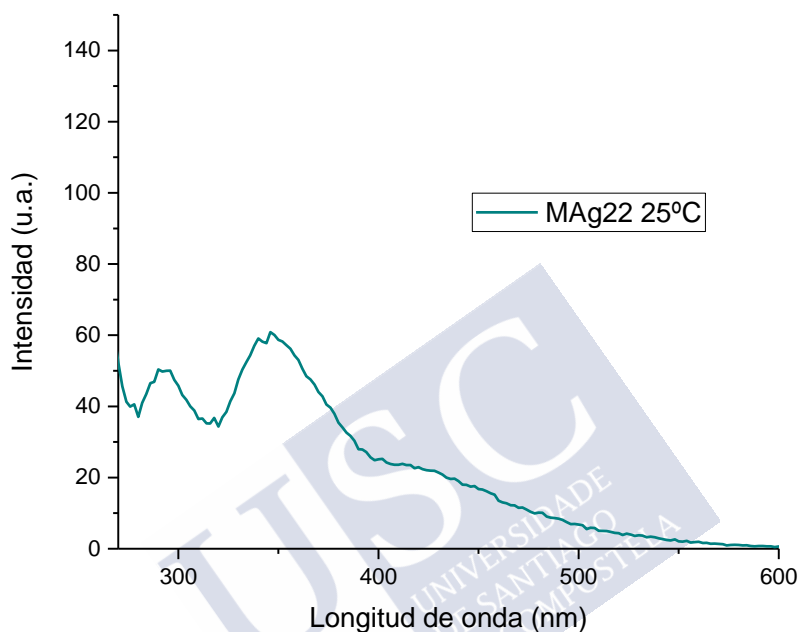


Figura 51. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica de clústeres de plata a una temperatura de 25°C

favorecida, aumentándose la producción de iones, por lo que es necesario reducir la velocidad variando otros parámetros, tales como el voltaje, en el caso anterior, y la temperatura, en este caso, para obtener la atomicidad deseada.

8.2.4. Estudio del efecto del tiempo de reacción

El tiempo de reacción es un factor también importante en la síntesis electroquímica, puesto que a medida que ocurre la oxidación del electrodo de trabajo se aumenta la concentración de iones en el medio y, en consecuencia, también lo hace la conductividad. Esto implica un incremento en la velocidad de reacción, por lo que se debe ajustar el

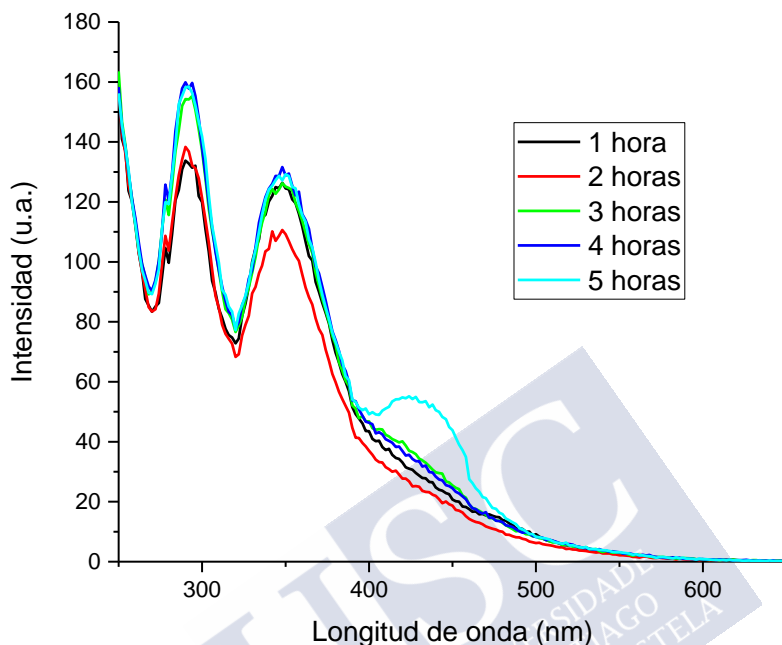


Figura 52. Evolución del espectro de emisión con el tiempo de síntesis.

tiempo de reacción con la intención de que éste sea el suficiente para asegurar una buena concentración de clústeres, pero sin que la cinética de reacción se vea negativamente afectada dando lugar a clústeres de mayor tamaño.

Para este estudio se han seleccionado el voltaje y la temperatura óptimos obtenidos en los apartados anteriores. Se ha realizado un seguimiento de la síntesis mediante espectroscopia de fluorescencia, de forma que se puede detectar la presencia de otros tamaños no deseados en la síntesis, deteniéndose la reacción cuando esto sucede.

Tal y como se puede observar en la Figura 52 la síntesis evoluciona favorablemente durante ≈ 4 horas, en las que se observa la presencia exclusivamente de clústeres de dos y tres átomos (bandas a 300 y 350nm en el espectro, respectivamente). Sin embargo, el espectro correspondiente a las 5 horas de síntesis muestra ya una banda a 410nm

8. Síntesis electroquímica de clústeres de 2 y 3 átomos de plata

que corresponde a clústeres de plata de cinco átomos. Por tanto, se establece un tiempo máximo de síntesis de 4 horas como óptimo.

Parámetro estudiado	Valor óptimo
Voltaje	1V
Temperatura	12°C
Tiempo	4h

Tabla 19. Parámetros y valores óptimos correspondientes a la síntesis electroquímica de clústeres de plata de dos y tres átomos.

En cuanto a la síntesis electroquímica propuesta en 2015 el tiempo óptimo era de 1200s (20 minutos), un tiempo muy inferior al seleccionado en este caso. A pesar del gran incremento de superficie

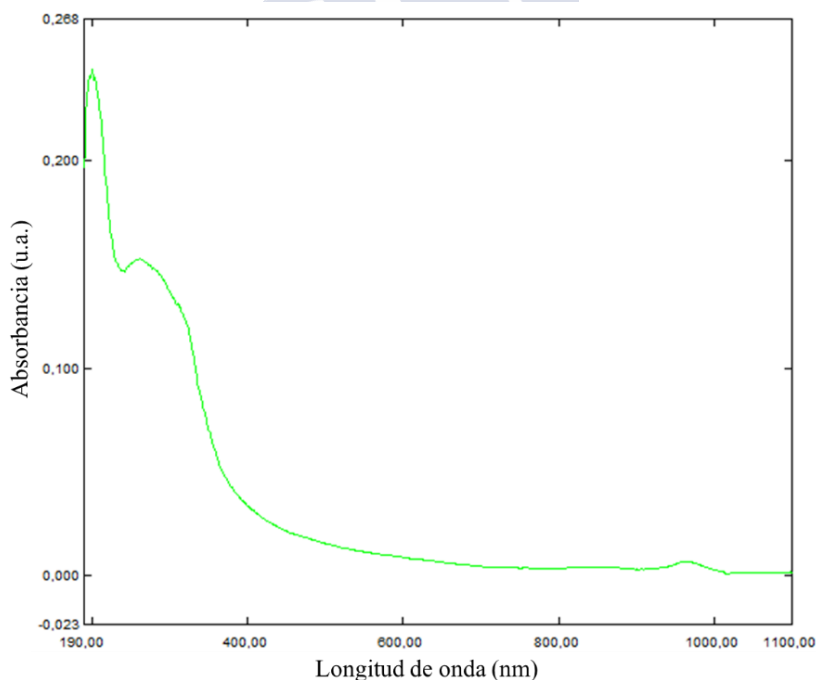


Figura 53. Espectro de absorción de la síntesis electroquímica realizada con los parámetros optimizados

del electrodo, el control cinético logrado al modificar los parámetros de temperatura y voltaje ha permitido alargar considerablemente el tiempo de la síntesis, pudiéndose así incrementar notablemente la concentración. De este modo, se ha fijado el voltaje, la temperatura y el tiempo óptimos (Tabla 19) necesarios para obtener clústeres de dos y tres átomos mediante la nueva síntesis electroquímica. Un ejemplo del espectro de absorción de las muestras sintetizadas se muestra en la Figura 53 en la que se puede ver que el espectro presenta una banda bien definida centrada a 270nm, que es característica de los clústeres de 2 y de 3 átomos²⁹.

En la Tabla 20 se muestran las concentraciones de clústeres obtenidas tras la síntesis, calculadas a partir de los valores de ISE e ICP. Como se puede observar, al terminar la síntesis las concentraciones de clústeres obtenidas, aunque no son elevadas, si lo son en comparación con la síntesis reportada en 2015, pues las concentraciones alcanzadas ahora son aprox. 3 órdenes de magnitud superiores (véase más adelante).

Muestra	Concentración de clústeres (mg/L)
19	0,136
20	0,147
21	0,223
22	0,056
23	0,061
24	0,029

Tabla 20. Concentraciones de clústeres de las síntesis electroquímicas realizadas a 1V, 12°C y 4h

Se puede observar asimismo en la Tabla 20 como las concentraciones de clústeres obtenidas en las últimas síntesis son menores. La explicación de este hecho puede deberse a la modificación sufrida por los electrodos tras la síntesis. En efecto, en estudios realizados en el grupo de investigación en el que se enmarca la presente

tesis doctoral, se ha visto que los electrodos van cambiando sus propiedades a medida que aumenta el número de síntesis realizadas, pues parte de los clústeres generados durante la misma se depositan en la superficie del electrodo. Como los clústeres poseen actividades electrocatalíticas, su presencia puede aumentar la cinética de la reacción, favoreciendo la formación de clústeres de mayor tamaño, tal y como se puede observar en la Figura 54 que corresponde a una síntesis realizada con electrodos empleados en varias síntesis, anteriormente. En dicha figura se puede observar que tras solo 15 minutos de síntesis ya se puede ver la presencia de clústeres mayores de 5 átomos, que corresponden a la banda a 410nm. A modo comparativo se observa en la Figura 52 que, utilizando electrodos nuevos, la cinética es más lenta y no aparecen clústeres mayores de 3 átomos hasta pasadas 4 horas de

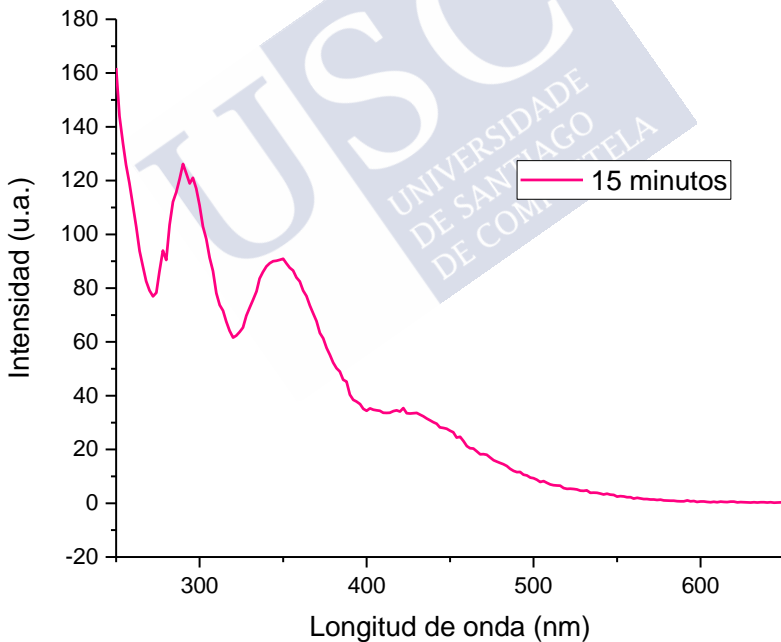


Figura 54. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica utilizando electrodos usados previamente en varias síntesis. Compárese con la Figura 52 utilizando electrodos nuevos.

tiempo de síntesis. Esto es un claro indicativo de que los electrodos están contaminados con clústeres catalíticos y deben ser reemplazados o tratados de alguna forma para evitar la formación de clústeres de mayor tamaño. Por este motivo, en los próximos apartados se tratará de buscar un método para poder aprovechar los electrodos un mayor número de síntesis, sin tener que reemplazar la lámina metálica, evitando así costes adicionales y favoreciendo el escalado de la síntesis, objetivo último de este apartado.

8.2.5. Estudio del tratamiento de los electrodos

Con la intención de intentar corregir el efecto que tienen los clústeres depositados en la superficie de los electrodos y, aprovechando la oportunidad que ofrece el nuevo modelo de electrodos, se ha optado por realizar la síntesis utilizando, en primer lugar, la otra cara de la lámina

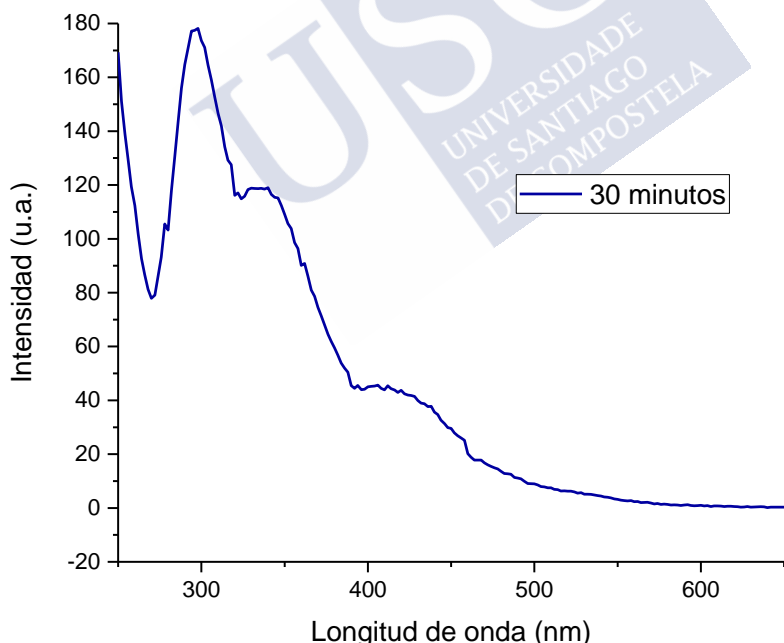


Figura 55. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica llevada a cabo con la cara posterior del cátodo.

metálica del contraelectrodo (cátodo), realizando la síntesis con los parámetros fijados en el estudio anterior (ver Tabla 19). Los resultados muestran (Figura 55) que, a pesar de haber utilizado la cara posterior del cátodo, a los 30 minutos ya se observa la banda de emisión a 410nm correspondiente, como ya se ha dicho, a clústeres de plata de cinco átomos. Aunque en esta ocasión se haya ganado tiempo de síntesis, puesto que la banda de los clústeres de plata de cinco átomos aparece a los 30 minutos, mientras que en la anterior ocasión se apreciaba la banda ya en los primeros 15 minutos, no es suficiente para volver a reproducir la síntesis con los parámetros optimizados.

Se estudió asimismo la síntesis utilizando el contraelectrodo en su versión inicial y el electrodo de trabajo por su cara posterior. En esta ocasión se obtiene que la síntesis se mantiene estable, sin la producción de clústeres de 5 átomos, al menos durante 3 horas. Por tanto, para

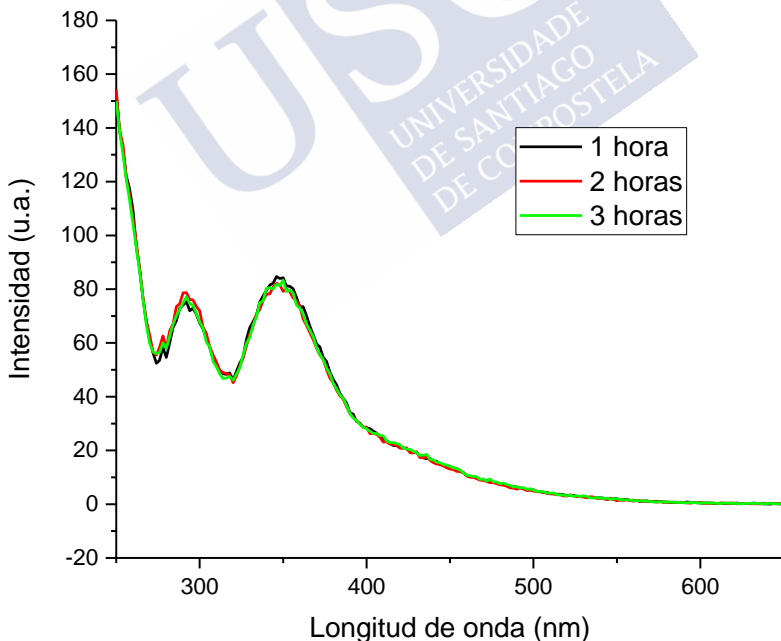


Figura 56. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica llevada a cabo con la cara posterior del ánodo.

recuperar la síntesis y aprovechar al máximo los electrodos es importante que el electrodo de trabajo se encuentre lo más nuevo posible, es decir, con la menor cantidad de clústeres depositados en su superficie.

La explicación de este hecho puede encontrarse en que, a medida que se realiza más síntesis, el electrodo de trabajo cede átomos de plata, en forma de iones a la disolución, modificando de manera sustancial su topografía. Las irregularidades provocadas en la superficie del electrodo facilitan la oxidación posterior de los átomos (ya que las irregularidades provocan un aumento local del campo aplicado) provocado un aumento en la velocidad de reacción. Además, puesto que la síntesis puede conducir a la formación de clústeres de plata de cinco átomos que, como se ha venido repitiendo a lo largo de la presente tesis, destacan por su gran capacidad catalítica, estos clústeres pueden depositarse en la superficie de los electrodos y electrocatalizar la oxidación de los átomos de plata, conduciendo a un aumento de la velocidad de reacción.

Tras este estudio, se ha comprobado que el nuevo diseño de los electrodos permite sacar mayor partido a la síntesis electroquímica, pero también predecir que, con el tiempo de uso, llegará un momento en el cual todas las caras de los electrodos hayan visto modificada su topografía, con lo que no se podrán seguir usando. La pregunta es ¿qué se puede hacer cuando esto suceda?

En búsqueda del máximo aprovechamiento de los electrodos se ha optado por ensayar un tratamiento térmico de los mismos. Tal y como se especifica en la metodología, los electrodos después de un tiempo de uso en el que deberían ser desechados, fueron sometidos en un horno a un tratamiento de 400°C durante 12°C al objeto de fundir los clústeres. Concluido este tratamiento se procedió a lijar la superficie hasta eliminar completamente la capa de óxido que se ha formado en el tratamiento térmico y observar, de nuevo, la superficie brillante del metal. Al llevar a cabo la síntesis con esos electrodos tratados térmicamente lo que se observa (Figura 57) es que, no sólo se ha conseguido alargar la síntesis en el tiempo (recordemos que antes del tratamiento, a los 15 minutos el espectro de emisión presentaba ya la banda correspondiente a Ag_5), sino que además, tras el tratamiento, se

favorece la presencia de Ag_2 , con una integral bajo la curva claramente mayor que en el caso de los clústeres de Ag_3 , lo cual quiere decir que la cinética en este caso es más lenta, favoreciéndose la formación de los clústeres de menor tamaño.

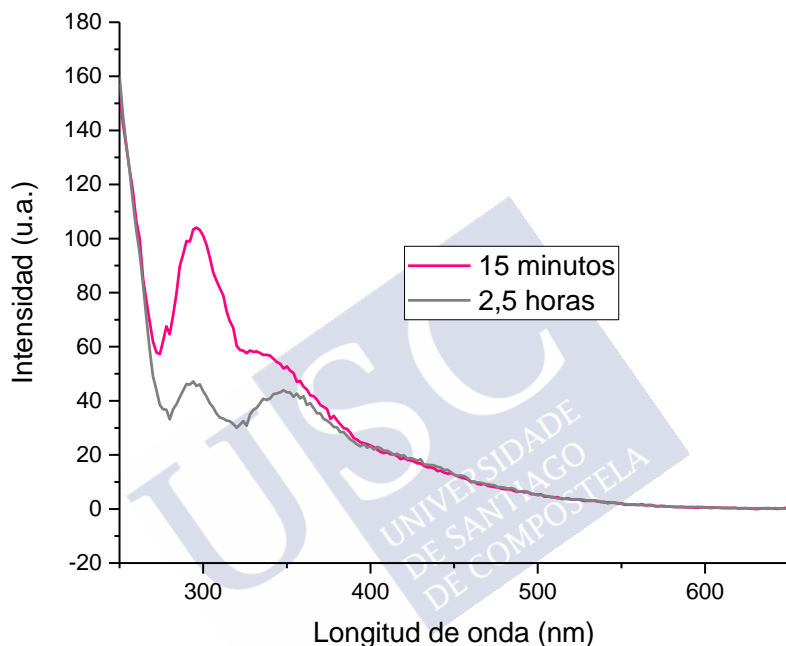


Figura 57 Espectro de emisión de la síntesis electroquímica utilizando los electrodos después del tratamiento térmico.

En conclusión, el uso de los electrodos provoca un deterioro en la superficie que afecta directamente a la cinética de reacción, dando lugar a la producción de clústeres de mayor atomicidad. Sin embargo, se ha visto que cuando esto ocurre, gracias al nuevo diseño de los electrodos, se pueden aprovechar las dos caras de la lámina metálica. Bastaría entonces con cambiar la superficie del electrodo de trabajo para controlar la cinética y seguir produciendo clústeres de plata de dos y tres átomos. Además, una vez todas las caras de los electrodos se hayan deteriorado, se pueden recuperar los electrodos tras un tratamiento

térmico en horno, favoreciendo de nuevo el control cinético y, por tanto, la síntesis de Ag_2 y Ag_3 exclusivamente. De este modo, la vida útil de los electrodos se acrecienta enormemente, pudiendo utilizar las mismas láminas metálicas un mayor número de veces de lo que se hacía hasta el momento, favoreciendo la posible aplicación del método a nivel industrial y reduciendo los costes de la síntesis.

8.2.6. Liofilización de muestras

La concentración de los clústeres en las muestras es, evidentemente, uno de los factores más importantes con vistas a una futura aplicación. Con el fin de conseguir mayores volúmenes de muestra con alta concentración se ha decidido sustituir el método clásico del rotavapor, que plantea problemas por la adsorción/inclusión de clústeres en el vidrio, lo que conlleva a una pérdida de clústeres en el proceso de concentrado. Además, esa técnica tiene el problema asociado de que los iones plata -que, como recordamos, acompañan siempre a los clústeres- pueden reducirse formando nanopartículas durante el proceso de concentración, pudiendo adsorberse clústeres en su superficie, lo que de nuevo resulta en una pérdida adicional de clústeres. Por este motivo, en la presente tesis se ensayó un nuevo método que pueda evitar dichos problemas, mediante la técnica conocida como liofilización. Este método permite concentrar las muestras alterándolas lo mínimo posible puesto que primero las muestras se congelan con un enfriamiento rápido empleando nitrógeno líquido. De este modo no se le da tiempo a que los clústeres puedan movilizarse a otras partes, como ocurre cuando se utiliza el rotavapor.

Las muestras iniciales han sido concentradas diez veces mediante este nuevo procedimiento obteniéndose las concentraciones mostradas en la Tabla 21. Como se puede ver, las concentraciones finales obtenidas son de aproximadamente 1ppm. A efectos comparativos, en el método de referencia de la síntesis de 2015 era necesario concentrar las muestras 7000 veces para obtener muestras de $\approx 5\text{mL}$ con concentraciones de aproximadamente 1-3ppm. Este resultado indica que la síntesis ha podido ser escalada con éxito, puesto que se pueden obtener muestras de 40mL con concentraciones ≈ 1000 veces superiores que con el método anterior de referencia.

MUESTRA	CONCENTRACIÓN DE AQC TOTAL (mg/L)	Volumen final (mL)
20	0,764	45mL
21	1,335	38mL

Tabla 21. Valores de las concentraciones de las muestras obtenidas a partir de la síntesis electroquímica después de la liofilización.

8.3. CONCLUSIONES

A lo largo de este capítulo se ha descrito una síntesis electroquímica con características muy diferentes a las de las síntesis fotoquímicas vistas anteriormente en esta tesis. Así se puede ver que el método electroquímico permite un mayor y más riguroso control cinético, lo que lo hace idóneo para la síntesis de clústeres de muy baja atomicidad. La síntesis empleada hasta el momento fue reportada por D. Buceta en 2015 y mostraba muy buenos resultados en cuanto a la selectividad de los tamaños de clústeres formados, siendo esta la primera síntesis en agua y sin agentes protectores publicada en la cual se formaban exclusivamente clústeres de dos y tres átomos. Sin embargo, esta síntesis era muy poco eficiente y necesitaba realizarse un gran número de ellas para poder obtener, después de concentradas las muestras aprox. 7000 veces, ≈ 5 mililitros de muestra de concentración aprox. 1-3ppm. Es por ello por lo que se hacía necesario la optimización de esta síntesis para lograr eficiencias mayores.

Después de un estudio exhaustivo de los principales parámetros experimentales, se pudo mejorar sustancialmente la síntesis anterior. En la Tabla 22 se muestra una comparación de los parámetros empleados tanto para la síntesis actual y la publicada en 2015. Como se puede ver, la superficie del electrodo se ha aumentado sustancialmente lo que ha conducido a que el voltaje y la temperatura utilizadas sean más bajas, para mantener el control cinético. Además, la nueva síntesis permite ser alargada durante un mayor tiempo de reacción, lo que ayuda a incrementar las concentraciones de clústeres obtenidas.

Se ha comprobado asimismo el deterioro que sufre la lámina metálica con el tiempo de uso, lo que conlleva una disminución de la concentración de clústeres formados y favoreciendo la síntesis de clústeres de mayor tamaño. Por su parte, el nuevo diseño de los

electrodos (antes con una lámina metálica pegada a un trozo de vidrio del mismo tamaño) permite utilizar las dos caras del electrodo, aumentándose de esta forma la vida útil de los mismos. Por otra parte, los electrodos deteriorados por ambas caras se pueden recuperar tras un tratamiento térmico en horno, a 400°C durante 12 horas, que es suficiente para fundir los clústeres introducidos en los electrodos. De este modo, no solo se favorece el control cinético de manera que la síntesis se puede alargar durante más tiempo, sino que, al realizar las síntesis tras el tratamiento, se favorece la ralentización de la cinética y la formación de clústeres de menor atomicidad.

Parámetro	Síntesis 2015	Síntesis actual
Superficie del electrodo	2,5 cm ²	17,5 cm ²
Volumen de síntesis	50mL	400mL
Voltaje	2V	1V
Temperatura	25°C	12°C
Tiempo de síntesis	20min	240min
Factor de concentración para conseguir ppm	x7000	X10
Volumen final obtenido	1mL	40mL
Concentración final	1ppm	1ppm

Tabla 22. Comparación de los valores de los parámetros empleados en las dos síntesis electroquímicas reportadas para la síntesis de clústeres de 2 y 3 átomos.

Finalmente, otro cambio sustancial con respecto a la síntesis reportada en 2015 es el uso de la técnica de liofilización, en lugar del rotavapor, para la concentración de las muestras. Puesto que para esta síntesis electroquímica no se hace necesaria la purificación de las muestras, ya que la concentración de iones de plata es baja, se pueden liofilizar directamente las muestras de síntesis y resdispersarlas nuevamente en un volumen inferior, obteniendo así las muestras concentradas con una concentración de clústeres del orden de 1 ppm y con volúmenes de 40mL. Se pueden comparar estos resultados con el

procedimiento anterior en el que, para obtener un mililitro de la misma concentración, se necesitaba realizar un gran número de síntesis (más de 30) y someterse la muestra total resultante a un proceso de concentración de ≈ 7000 veces. Para ver mejor los resultados de la optimización alcanzada podemos decir que el tiempo que antes se necesitaba para producir un mililitro de una muestra de 1ppm de clústeres (≈ 2 semanas), ahora se consigue de forma mucho más fácil (≈ 1 día) con una sola síntesis.

La principal finalidad del escalado de la síntesis, como se ha dicho, es su aplicación en el campo de la biomedicina. Para comprobar su efectividad las muestras aquí obtenidas se han probado en un experimento que se basa en la inhibición del corte del ADN realizado por el enzima Hind III. Éste es un enzima de restricción que corta el ADN en fragmentos, pero, si se añaden clústeres de plata de tres átomos, al intercalarse entre las hebras del ADN, provocan una reestructuración de las cadenas evitando que el enzima no reconozca las hebras y por tanto no se realice el corte⁹⁹. Ésta es una manera sencilla de comprobar la presencia de clústeres de plata de 3 átomos en las muestras sintetizadas. Este hecho ha sido comprobado y explicado con detalle en la tesis de Blanca Domínguez Loidi⁹⁷.



9. CONCLUSIONES

1. Se ha desarrollado una síntesis de nanopartículas de manera controlada con la acción de luz visible combinada con luz ultravioleta gracias a la acción catalítica de los clústeres
2. Se ha demostrado como las sales comerciales de plata presentan clústeres de pequeño tamaño, que pueden dar lugar a efectos catalíticos, calculando la concentración de estos
3. Se ha podido explicar el mecanismo de formación fotoquímica de nanopartículas
4. Se ha desarrollado una síntesis fotoquímica de clústeres de alto nivel de pureza, estudiando la optimización de los parámetros experimentales
5. Se ha diseñado una cabina que permite la automatización y la mejora de la síntesis
6. Se ha escalado la síntesis obteniendo una concentración final de clústeres de $\approx 50\text{ppm}$
7. Se ha estudiado la purificación de la síntesis mediante dos métodos: precipitación y uso de resinas de intercambio catiónico. Aunque en ambos métodos la pérdida de clústeres es elevada, los mejores resultados se han obtenido tanto con la precipitación con NaCl, utilizando 1,25 equivalentes respecto a los iones Ag^+ , como con el uso de la resina de tipo DOWEX
8. Se ha escalado la síntesis electroquímica de plata de dos y tres átomos consiguiendo una concentración similar en un tiempo quince veces inferior y con un volumen 40 veces superior.

9. Se ha desarrollado un tratamiento térmico que permite la recuperación de los electrodos favoreciendo la síntesis de clústeres de plata de dos y tres átomos



10.BIBLIOGRAFÍA

- (1) Glass, I. N. Nanoeffects in Ancient Technology and Art and in Space. *Fundam. Appl. Nano Silicon Plasmon. Fullerenes* **2018**, 497–518. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-48057-4.00016-5>.
- (2) Reibold, M.; Paufler, P.; Levin, A. A.; Kochmann, W.; Pätzke, N.; Meyer, D. C. Carbon Nanotubes in an Ancient Damascus Sabre. *Nature* **2006**, *444*, 286.
- (3) X. The Bakerian Lecture. —Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181. <https://doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>.
- (4) Feynman, R. Esta Usted de Broma Señor Feynman. 1–348.
- (5) Alonso Gutiérrez, B. J.; López Meléndez, A.; Rodríguez Liñan, C. Y.; Lázaro López, D. A. La Nanotecnología a 40 Años de Su Aparición: Logros y Tendencias. *Ing. ISSN-e 1405-0676, Vol. 18, N.º. 66, 2015* **2015**, *18* (66), 2.
- (6) Still Feeling the Force. *Nature Nanotechnology*. Nature Publishing Group 2008, p 241. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.131>.
- (7) Drexler, K. E. Molecular Engineering: An Approach to the Development of General Capabilities for Molecular Manipulation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1981**, *78* (9 I),

- 5275–5278. <https://doi.org/10.1073/pnas.78.9.5275>.
- (8) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀ Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
 - (9) Rodríguez Cobo, E. Síntesis, Propiedades y Funcionalización de Clústeres Metálicos., 2012.
 - (10) De La Iglesia Rodríguez, D. Estudio de La Caracterización, Purificación y Propiedades Catalíticas de Clústeres Cuánticos Atómicos de Cobre y Plata, 2021.
 - (11) Buceta Fernandez, D. Caracterización y Propiedades Catalíticas de Clústeres Cuánticos Subnanométricos. **2011**, 203.
 - (12) Calvo Fuentes, J.; Rivas Rey, J.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J. Synthesis of Subnanometric Metal Nanoparticles. *Encycl. Nanotechnol.* **2011**, 1–21. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9751-4>.
 - (13) López-quintela, M. A. Changes in Magnetic Properties from Particles to Atomic Clusters. **2013**, No. September.
 - (14) Huseyinova, S.; Blanco, J.; Requejo, F. G.; Ramallo-López, J. M.; Blanco, M. C.; Buceta, D.; López-Quintela, M. A. Synthesis of Highly Stable Surfactant-Free Cu₅ Clusters in Water. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (29), 15902–15908. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12227>.
 - (15) Attia, Y. A.; Buceta, D.; Requejo, F. G.; Giovanetti, L. J.; López-Quintela, M. A. Photostability of Gold Nanoparticles with Different Shapes: The Role of Ag Clusters. *Nanoscale* **2015**, *7* (26), 11273–11279. <https://doi.org/10.1039/c5nr01887k>.
 - (16) Chou, M. Y.; Cleland, A.; Cohen, M. L. Total Energies, Abundances, and Electronic Shell Structure of Lithium, Sodium, and Potassium Clusters. *Solid State Commun.* **1984**, *52* (7), 645–648. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90725-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90725-7).

- (17) Brack, M. The Physics of Simple Metal Clusters: Self-Consistent Jellium Model and Semiclassical Approaches. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65* (3), 677–732. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.65.677>.
- (18) Cruz, D. A.; Rodríguez, M. C.; López, J. M.; Herrera, V. M.; Orive, A. G.; Creus, A. H. Nanopartículas Metálicas Y Plasmones De Superficie Una Relación Profunda. *Av. en Ciencias e Ing.* **2012**, *3* (2), 67–78.
- (19) Campbell, D. J.; Xia, Y. Plasmons: Why Should We Care? *Journal of Chemical Education*. American Chemical Society 2007, pp 91–96. <https://doi.org/10.1021/ed084p91>.
- (20) Englebienne, P.; Van Hoonacker, A.; Verhas, M. Surface Plasmon Resonance: Principles, Methods and Applications in Biomedical Sciences. In *Spectroscopy*; IOS Press, 2003; Vol. 17, pp 255–273. <https://doi.org/10.1155/2003/372913>.
- (21) Ghosh, S. K.; Pal, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (11), 4797–4862. <https://doi.org/10.1021/cr0680282>.
- (22) Vilar-Vidal, N.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. Size Dependent Catalytic Activity of Reusable Subnanometer Copper(0) Clusters. *ACS Catal.* **2012**, *2* (8), 1693–1697. <https://doi.org/10.1021/cs300355n>.
- (23) Zheng, J.; Nicovich, P. R.; Dickson, R. M. Highly Fluorescent Noble-Metal Quantum Dots. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58* (1), 409–431. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104546>.
- (24) Maretti, L.; Billone, P. S.; Liu, Y.; Scaiano, J. C. Facile Photochemical Synthesis and Characterization of Highly Fluorescent Silver Nanoparticles.

<https://doi.org/10.1021/ja900201k>.

- (25) Vilar-Vidal, N.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A. Metal (0) Clusters in Catalysis. *R. Soc. Chem.* **2013**, *8*, 226–260. <https://doi.org/10.1039/9781782623618-00022>.
- (26) Vajda, S.; Pellin, M. J.; Greeley, J. P.; Marshall, C. L.; Curtiss, L. A.; Ballentine, G. A.; Elam, J. W.; Catillon-Mucherie, S.; Redfern, P. C.; Mehmood, F.; Zapol, P. Subnanometre Platinum Clusters as Highly Active and Selective Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (3), 213–216. <https://doi.org/10.1038/nmat2384>.
- (27) Attia, Y. A.; Buceta, D.; Blanco-Varela, C.; Mohamed, M. B.; Barone, G.; Arturo Loez-Quintela, M. Structure-Directing and High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Production by Ag Clusters. <https://doi.org/10.1021/ja410451m>.
- (28) Yamamoto, M.; Yoshida, T.; Yamamoto, N.; Nomoto, T.; Yamamoto, Y.; Yagi, S.; Yoshida, H. Photocatalytic Reduction of CO₂ with Water Promoted by Ag Clusters in Ag/Ga₂O₃ Photocatalysts. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (32), 16810–16816. <https://doi.org/10.1039/c5ta04815j>.
- (29) Buceta, D.; Busto, N.; Barone, G.; Leal, J. M.; Domínguez, F.; Giovanetti, L. J.; Requejo, F. G.; García, B.; López-Quintela, M. A. Ag₂ and Ag₃ Clusters: Synthesis, Characterization, and Interaction with DNA. *Angew. Chemie* **2015**, *127* (26), 7722–7726. <https://doi.org/10.1002/ange.201502917>.
- (30) Habeeb Muhammed, M. A.; Ramesh, S.; Sinha, S. S.; Pal, S. K.; Pradeep, T. Two Distinct Fluorescent Quantum Clusters of Gold Starting from Metallic Nanoparticles by PH-Dependent Ligand Etching. *Nano Res.* **2008**, *1* (4), 333–340. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8035-2>.
- (31) Zheng, J.; Zhang, C.; Dickson, R. M. Highly Fluorescent, Water-

- Soluble, Size-Tunable Gold Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (7), 077402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.077402>.
- (32) Negishi, Y.; Nobusada, K.; Tsukuda, T. Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (14), 5261–5270. <https://doi.org/10.1021/ja042218h>.
- (33) Huang, X.; Luo, Y.; Li, Z.; Li, B.; Zhang, H.; Li, L.; Majeed, I.; Zou, P.; Tan, B. Biolabeling Hematopoietic System Cells Using Near-Infrared Fluorescent Gold Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (34), 16753–16763. <https://doi.org/10.1021/jp202612p>.
- (34) Joseph, D.; Geckeler, K. E. Synthesis of Highly Fluorescent Gold Nanoclusters Using Egg White Proteins. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2014**, *115*, 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.11.017>.
- (35) Lin, Y. H.; Tseng, W. L. Ultrasensitive Sensing of Hg²⁺ and CH₃Hg⁺ Based on the Fluorescence Quenching of Lysozyme Type VI-Stabilized Gold Nanoclusters. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (22), 9194–9200. <https://doi.org/10.1021/ac101427y>.
- (36) Zheng, J.; Dickson, R. M. Individual Water-Soluble Dendrimer-Encapsulated Silver Nanodot Fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (47), 13982–13983. <https://doi.org/10.1021/ja028282l>.
- (37) Richards, C. I.; Choi, S.; Hsiang, J. C.; Antoku, Y.; Vosch, T.; Bongiorno, A.; Tzeng, Y. L.; Dickson, R. M. Oligonucleotide-Stabilized Ag Nanocluster Fluorophores. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (15), 5038–5039. <https://doi.org/10.1021/ja8005644>.
- (38) Sharma, J.; Rocha, R. C.; Phipps, M. L.; Yeh, H. C.; Balatsky,

- K. A.; Vu, D. M.; Shreve, A. P.; Werner, J. H.; Martinez, J. S. A DNA-Templated Fluorescent Silver Nanocluster with Enhanced Stability. *Nanoscale* **2012**, *4* (14), 4107–4110. <https://doi.org/10.1039/c2nr30662j>.
- (39) Kometani, N.; Kaneko, M.; Morita, T.; Yonezawa, Y. The Formation of Photolytic Silver Clusters in Water/Supercritical CO₂ Microemulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *321* (1–3), 301–307. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.02.005>.
- (40) Ledo-Suárez, A.; Rivas, J.; Rodríguez-Abreu, C. F.; Rodríguez, M. J.; Pastor, E.; Hernández-Creus, A.; Oseroff, S. B.; López-Quintela, M. A. Facile Synthesis of Stable Subnanosized Silver Clusters in Microemulsions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (46), 8823–8827. <https://doi.org/10.1002/anie.200702427>.
- (41) Vázquez-Vázquez, C.; Bañobre-López, M.; Mitra, A.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J. Synthesis of Small Atomic Copper Clusters in Microemulsions. *Langmuir* **2009**, *25* (14), 8208–8216. <https://doi.org/10.1021/la900100w>.
- (42) Buceta, D.; Piñeiro, Y.; Vázquez-Vázquez, C.; Rivas, J.; López-Quintela, M. Metallic Clusters: Theoretical Background, Properties and Synthesis in Microemulsions. *Catalysts* **2014**, *4* (4), 356–374. <https://doi.org/10.3390/catal4040356>.
- (43) Zhang, H.; Huang, X.; Li, L.; Zhang, G.; Hussain, I.; Li, Z.; Tan, B. Photoreductive Synthesis of Water-Soluble Fluorescent Metal Nanoclusters. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (4), 567–569. <https://doi.org/10.1039/c1cc16088e>.
- (44) Peyser, L. A.; Lee, T. H.; Dickson, R. M. Mechanism of Ag_n Nanocluster Photoproduction from Silver Oxide Films. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (32), 7725–7728. <https://doi.org/10.1021/jp026111x>.

- (45) Lopez-Quintela, M. A.; Buceta Fernandez, D. Process For Producing Atomic Quantum Clusters, 2018.
- (46) Huseyinova, S.; Requejo, F. G.; Ramallo-Loez, J.; Carmen Blanco, M.; Buceta, D.; Arturo Loez-Quintela, M. Synthesis of Highly Stable Surfactant-Free Cu₅ Clusters in Water. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12227>.
- (47) Buceta, D.; Busto, N.; Barone, G.; Leal, J. M.; Domínguez, F.; Giovanetti, L. J.; Requejo, F. G.; García, B.; López-Quintela, M. A. Ag₂ and Ag₃ Clusters: Synthesis, Characterization, and Interaction with DNA. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (26), 7612–7616. <https://doi.org/10.1002/anie.201502917>.
- (48) Vilar-Vidal, N.; Rey, J. R.; Quintela, M. A. L. Green Emitter Copper Clusters as Highly Efficient and Reusable Visible Degradation Photocatalysts. *Small* **2014**, *10* (18), 3632–3636. <https://doi.org/10.1002/sml.201400679>.
- (49) Vilar-Vidal, N.; Blanco, M. C.; López-Quintela, M. A.; Rivas, J.; Serra, C. Electrochemical Synthesis of Very Stable Photoluminescent Copper Clusters. In *Journal of Physical Chemistry C*; American Chemical Society, 2010; Vol. 114, pp 15924–15930. <https://doi.org/10.1021/jp911380s>.
- (50) Luna Criado, C.; Mendoza Reséndez, R. Formación de Partículas Nanométricas En Soluciones Sobresaturadas. *Cienc. UANL* **2008**, *XI* (3), 244–254.
- (51) Harada, M.; Kamigaito, Y. Nucleation and Aggregative Growth Process of Platinum Nanoparticles Studied by in Situ Quick Xafs Spectroscopy. *Langmuir* **2012**, *28* (5), 2415–2428. <https://doi.org/10.1021/la204031j>.
- (52) Piñeiro, Y.; Buceta, D.; Calvo, J.; Huseyinova, S.; Cuerva, M.; Pérez, Á.; Domínguez, B.; López-Quintela, M. A. Large Stability and High Catalytic Activities of Sub-Nm Metal (0)

- Clusters: Implications into the Nucleation and Growth Theory. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *449*, 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.001>.
- (53) Finney, E. E.; Finke, R. G. Nanocluster Nucleation and Growth Kinetic and Mechanistic Studies: A Review Emphasizing Transition-Metal Nanoclusters. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317* (2), 351–374. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.092>.
- (54) Braeuer, A. Interaction of Matter and Electromagnetic Radiation. In *Supercritical Fluid Science and Technology*; Elsevier, 2015; Vol. 7, pp 41–192. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63422-1.00002-X>.
- (55) Mäntele, W.; Deniz, E. UV–VIS Absorption Spectroscopy: Lambert-Beer Reloaded. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Elsevier B.V. February 15, 2017, pp 965–968. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>.
- (56) Duan, X.; Calvo-Fuentes, J.; López-Quintela, M. A. Si QDots: Where Does Photoluminescence Come From? *Self-Organized Surfactant Struct.* **2010**, 135–144. <https://doi.org/10.1002/9783527632633.ch6>.
- (57) Jiménez Heinert, M. E.; Grijalva Endara, A. de las M.; Ponce Solórzano, H. X. Plasma Acoplado Inductivamente En Espectroscopia de Emisión Óptica (ICP-OES). *Recimundo* **2020**, *4* (4), 4–12. [https://doi.org/10.26820/recimundo/4.\(4\).octubre.2020.4-12](https://doi.org/10.26820/recimundo/4.(4).octubre.2020.4-12).
- (58) Bonchin, S. L.; Zoorob, G. K.; Caruso, J. A. Atomic Emission, Methods and Instrumentation. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, 1999; pp 42–50. <https://doi.org/10.1006/rwsp.2000.0008>.
- (59) Taylor, H. E. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry:

- Practices and Techniques. *Journal of Chemical Education*. American Chemical Society 2001, p 1465. <https://doi.org/10.1021/ed078p1465>.
- (60) Rundle, C. C. A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements https://www.researchgate.net/publication/50927610_A_Beginners_Guide_to_Ion-Selective_Electrode_Measurements (accessed Jan 15, 2021).
- (61) Reciteia, R.; Sebasti, J. Liofilización de Alimentos. **2014**, No. June.
- (62) Siccha, A.; Lock de Ugaz, O. Liofilización. *Rev. Química* **1995**, 9, 173–180.
- (63) Attia, Y. A.; Vázquez-Vázquez, C.; Blanco, M. C.; Buceta, D.; López-Quintela, M. A. Gold Nanorod Synthesis Catalysed by Au Clusters. *Faraday Discuss.* **2016**, 191, 205–213. <https://doi.org/10.1039/C6FD00015K>.
- (64) Imaoka, T.; Kitazawa, H.; Chun, W. J.; Omura, S.; Albrecht, K.; Yamamoto, K. Magic Number Pt₁₃ and Misshapen Pt₁₂ Clusters: Which One Is the Better Catalyst? *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (35), 13089–13095. <https://doi.org/10.1021/ja405922m>.
- (65) Vajda, S.; Pellin, M. J.; Greeley, J. P.; Marshall, C. L.; Curtiss, L. A.; Ballentine, G. A.; Elam, J. W.; Catillon-Mucherie, S.; Redfern, P. C.; Mehmood, F.; Zapol, P. Subnanometre Platinum Clusters as Highly Active and Selective Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (3), 213–216. <https://doi.org/10.1038/nmat2384>.
- (66) Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, 118 (10), 4981–5079.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>.

- (67) Yao, Q.; Yuan, X.; Fung, V.; Yu, Y.; Leong, D. T.; Jiang, D. E.; Xie, J. Understanding Seed-Mediated Growth of Gold Nanoclusters at Molecular Level. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00970-1>.
- (68) Johnson, C. J.; Dujardin, E.; Davis, S. A.; Murphy, C. J.; Mann, S. Growth and Form of Gold Nanorods Prepared by Seed-Mediated, Surfactant-Directed Synthesis. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (6), 1765–1770. <https://doi.org/10.1039/b200953f>.
- (69) Nguyen T. K. Thanh; N. Maclean; S. Mahiddine. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.*
- (70) Tsuji, M.; Gomi, S.; Maeda, Y.; Matsunaga, M.; Hikino, S.; Uto, K.; Tsuji, T.; Kawazumi, H. Rapid Transformation from Spherical Nanoparticles, Nanorods, Cubes, or Bipyramids to Triangular Prisms of Silver with PVP, Citrate, and H₂O₂. *Langmuir* **2012**, *28* (24), 8845–8861. <https://doi.org/10.1021/la3001027>.
- (71) Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. Synthesis of Silver Nanoprisms in DMF. *Nano Lett.* **2002**, *2* (8), 903–905. <https://doi.org/10.1021/nl025638i>.
- (72) Michel, J. A.; Morris III, W. H.; Lukehart, C. M. Synthesis of Shaped Pt Nanoparticles Using Common Anions or Small Molecules as Shape-Directing Agents: Observation of a Strong Halide or Pseudo-Halide Effect. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (5), 2012–2018. <https://doi.org/10.1039/C4TA05952B>.
- (73) Harada, M.; Tamura, N.; Takenaka, M. Nucleation and Growth of Metal Nanoparticles during Photoreduction Using in Situ Time-Resolved SAXS Analysis. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (29), 14081–14092. <https://doi.org/10.1021/jp203119a>.
- (74) Courrol, L. C.; de Oliveira Silva, F. R.; Gomes, L. A Simple

- Method to Synthesize Silver Nanoparticles by Photo-Reduction. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *305* (1–3), 54–57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.052>.
- (75) Xu, G. nian; Qiao, X. liang; Qiu, X. lin; Chen, J. guo. Preparation and Characterization of Stable Monodisperse Silver Nanoparticles via Photoreduction. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *320* (1–3), 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.056>.
- (76) Lu, Y.; Chen, W. Sub-Nanometre Sized Metal Clusters: From Synthetic Challenges to the Unique Property Discoveries. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (9), 3594–3623. <https://doi.org/10.1039/c2cs15325d>.
- (77) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (10), 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732l>.
- (78) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (10), 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732l>.
- (79) Tong, W.; Walsh, M. J.; Mulvaney, P.; Etheridge, J.; Funston, A. M. Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (6), 3549–3559. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10343>.
- (80) Walsh, M. J.; Barrow, S. J.; Tong, W.; Funston, A. M.; Etheridge, J. Symmetry Breaking and Silver in Gold Nanorod Growth. *ACS Nano* **2015**, *9* (1), 715–724. <https://doi.org/10.1021/nn506155r>.
- (81) Walsh, M. J.; Tong, W.; Katz-Boon, H.; Mulvaney, P.;

- Etheridge, J.; Funston, A. M. A Mechanism for Symmetry Breaking and Shape Control in Single-Crystal Gold Nanorods. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (12), 2925–2935. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00313>.
- (82) Attia, Y. A.; Buceta, D.; Blanco-Varela, C.; Mohamed, M. B.; Barone, G.; López-Quintela, M. A. Structure-Directing and High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Production by Ag Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (4), 1182–1185. <https://doi.org/10.1021/ja410451m>.
- (83) González-Rubio, G.; Kumar, V.; Llombart, P.; Díaz-Núñez, P.; Bladt, E.; Altantzis, T.; Bals, S.; Peña-Rodríguez, O.; Noya, E. G.; Macdowell, L. G.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzán, L. M. Disconnecting Symmetry Breaking from Seeded Growth for the Reproducible Synthesis of High Quality Gold Nanorods. *ACS Nano* **2019**, *13* (4), 4424–4435. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09658>.
- (84) Pérez Mariño, A. M. Estudio de Las Propiedades Fotoelectroquímicas de Clústeres Cuánticos Subnanométricos, 2018.
- (85) Lee, S. L.; Lee, C. W. Performance Characteristics of Silver Catalyst Bed for Hydrogen Peroxide. *Aerosp. Sci. Technol.* **2009**, *13* (1), 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2008.02.007>.
- (86) Amri, R.; Gibbon, D.; Rezoug, T. The Design, Development and Test of One Newton Hydrogen Peroxide Monopropellant Thruster. *Aerosp. Sci. Technol.* **2013**, *25* (1), 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2012.02.002>.
- (87) Parnklang, T.; Lamlua, B.; Gatemala, H.; Thammacharoen, C.; Kuimalee, S.; Lohwongwatana, B.; Ekgasit, S. Shape Transformation of Silver Nanospheres to Silver Nanoplates Induced by Redox Reaction of Hydrogen Peroxide. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *153*, 127–134.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.044>.

- (88) Li, N.; Zhang, Q.; Quinlivan, S.; Goebel, J.; Gan, Y.; Yin, Y. H₂O₂-Aided Seed-Mediated Synthesis of Silver Nanoplates with Improved Yield and Efficiency. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (10), 2526–2530. <https://doi.org/10.1002/cphc.201101018>.
- (89) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie - International Edition*. John Wiley & Sons, Ltd January 1, 2009, pp 60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>.
- (90) Knoppe, S.; Vogt, P. HPLC of Monolayer-Protected Gold Clusters with Baseline Separation. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (2), 1603–1609. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05064>.
- (91) Knoppe, S.; Boudon, J.; Dolamic, I.; Dass, A.; Bürgi, T. Size Exclusion Chromatography for Semipreparative Scale Separation of Au₃₈(SR)₂₄ and Au₄₀(SR)₂₄ and Larger Clusters. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (13), 5056–5061. <https://doi.org/10.1021/ac200789v>.
- (92) Tanaka, S. I.; Miyazaki, J.; Tiwari, D. K.; Jin, T.; Inouye, Y. Fluorescent Platinum Nanoclusters: Synthesis, Purification, Characterization, and Application to Bioimaging. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (2), 431–435. <https://doi.org/10.1002/anie.201004907>.
- (93) Schweitzer, G. K.; Pesterfield, L. L. *The Aqueous Chemistry of the Elements*; Oxford University Press, 2010. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195393354.001.0001>.
- (94) Bauman, W. C.; Eichhorn, J. Fundamental Properties of a Synthetic Cation Exchange Resin. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69* (11), 2830–2836. <https://doi.org/10.1021/ja01203a065>.
- (95) Ion Exchange Resin Structure

http://dardel.info/IX/resin_structure.html (accessed Jan 15, 2021).

- (96) Rodríguez Arias, I. Estudio de Las Propiedades Catalíticas de Clústeres Cuánticos Atómicos, 2021.
- (97) Domínguez Loidi, B. Síntesis y Propiedades Biológicas de Clústeres Atómicos Cuánticos Monodispersos, 2021.
- (98) Blanco Trillo, J. M. Síntesis Electroquímica y Propiedades Químico-físicas de Clústeres Cuánticos Subnanométricos, Universidad de Santiago de Compostela, 2017.
- (99) Porto, V.; Borrajo, E.; Buceta, D.; Carneiro, C.; Huseyinova, S.; Domínguez, B.; Borgman, K. J. E.; Lakadamyali, M.; Garcia-Parajo, M. F.; Neissa, J.; García-Caballero, T.; Barone, G.; Blanco, M. C.; Busto, N.; García, B.; Leal, J. M.; Blanco, J.; Rivas, J.; López-Quintela, M. A.; Domínguez, F. Silver Atomic Quantum Clusters of Three Atoms for Cancer Therapy: Targeting Chromatin Compaction to Increase the Therapeutic Index of Chemotherapy. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (33), 1801317. <https://doi.org/10.1002/adma.201801317>.

12.ANEXOS

ANEXO I

Validación realizada para el método de cuantificación de iones plata mediante el electrodo selectivo de iones:

	Blanco	Patrón	Muestra
	0,876	32,004	29,142
	0,874	31,635	29,269
	0,711	32,121	28,987
	0,936	31,689	28,884
	0,97	31,448	28,93
Varianza	0,008	0,061	0,020
Media	0,873	31,779	29,042
Desviación estándar	0,089	0,277	0,160
LOD	1,140		
LOQ	1,764		
Factor de recuperación (%)		105,93	96,808
RSD (%)		0,870	0,550

Tabla 23. Cálculos realizados para la validación del método ISE con el fin de la verificación de su validez para la medida de las muestras en cuestión

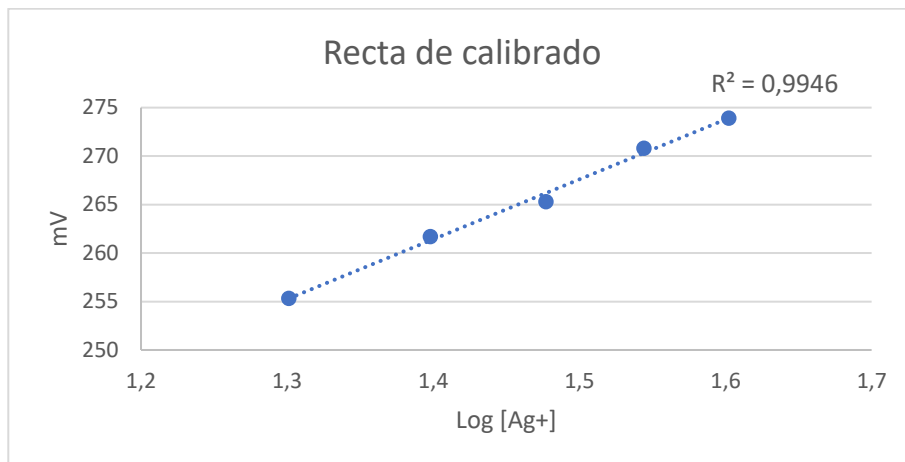


Figura 58. Una recta de calibrado realizada para una posible medida de las muestras con iones de plata.

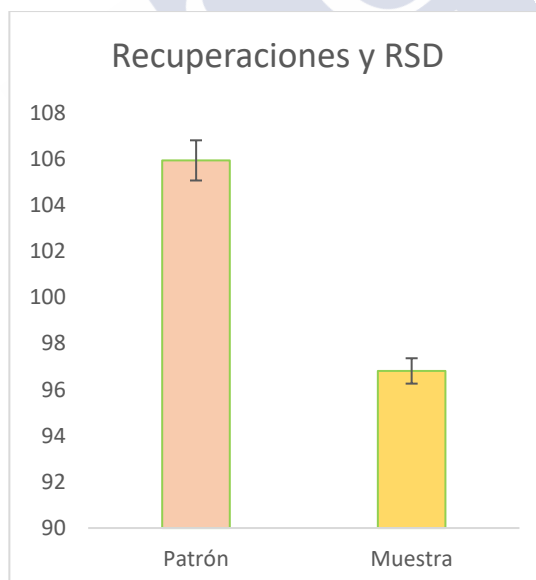


Figura 59. Recuperaciones calculadas comparando muestra y patrón, se puede observar una buena recuperación para la muestra de aproximadamente 96%

ANEXO II

Estudio del efecto del peróxido durante la síntesis de clústeres de plata:

12 mL de peróxido		21mL de peróxido	
Tiempo/min	Conversión mg/L	Tiempo/min	Conversión mg/L
30	0,135	30	0,305
90	0,009	60	0,412
120	0,235	90	0,729
		120	1,674
		150	1,467
		210	1,188
18 mL de peróxido		24 mL de peróxido	
30	0,172	30	0,344
60	0,333	60	0,554
90	0,491	90	0,784
120	0,243	120	0,962
150	0,772	150	1,074
180	0,699	180	1,423
210	0,782	210	1,402
		240	1,764

Tabla 24 Resultados de conversión de la síntesis de peróxido utilizando diferentes cantidades de oxidante

ANEXO III

Resultados del estudio de purificación de la síntesis de clústeres con peróxido de hidrógeno mediante el uso de dos resinas de intercambio iónico:

Muestra	Concentración inicial (mg/L)	Resina	ISE (mg/L)	ICP-MS (mg/L)	AQC (mg/L)
12P	1,856	DOWEX	2,688	5,458	2,77
		WACG	0,250	0,758	0,508
13P	1,680	DOWEX	0,381	1,808	1,427
		WACG	1,133	2,089	0,956
14P	1,724	DOWEX	1,328	2,496	1,168
		WACG	0,069	0,119	0,05
15P	1,984	DOWEX	1,511	4,094	2,583
		WACG	0,154	0,593	0,439
16P	1,721	DOWEX	0,540	1,084	0,544
		WACG	0,132	0,519	0,387
17P	1,526	DOWEX	0,377	0,590	0,213
		WACG	0,084	0,503	0,419
19P	2,071	DOWEX	0,218	2,626	2,408
		WACG	0,299	0,924	0,625
20P	1,845	DOWEX	0,291	1,356	1,065
		WACG	0,132	0,743	0,611
21P	1,779	DOWEX	0,766	1,582	0,816
		WACG	0,079	0,642	0,563

Tabla 25. Resultados de purificación de 9 síntesis con las dos resinas de intercambio catiónico: DOWEX y WACG, mostrados como concentraciones después de la purificación y tras ser concentrados 50 veces

PERMISOS DE USO DE LAS FIGURAS

Permiso para el uso de la Figura 2

Esta figura está sujeta a: Copyright © 1996-2020 Amazings® / NCYT® | (Noticiasdelaciencia.com / Amazings.com). Todos los derechos reservados.

Depósito Legal B-47398-2009, ISSN 2013-6714 - Amazings y NCYT son marcas registradas. Noticiasdelaciencia.com y Amazings.com son las webs oficiales de Amazings.

Todos los textos y gráficos son propiedad de sus autores. La reproducción está permitida solo si se incluye el crédito de la fuente (NCYT Amazings) y un enlace dofollow hacia la noticia original.

Excepto cuando se indique lo contrario, la traducción, la adaptación y la elaboración de texto adicional de este artículo han sido realizadas por el equipo de Amazings® / NCYT®.

Permiso para el uso de la Figura 12



Size Dependent Catalytic Activity of Reusable Subnanometer Copper(0) Clusters

Author: Noelia Vilar-Vidal, José Rivas, M. Arturo López-Quintela

Publication: ACS Catalysis

Publisher: American Chemical Society

Date: Aug 1, 2012

Copyright © 2012, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

Permiso para el uso de las Figuras 9 y 15

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jun 21, 2021

This Agreement between Mrs. Mónica Reigía Blanco ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5093700456108
License date	Jun 21, 2021
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Colloid and Interface Science
Licensed Content Title	Large stability and high catalytic activities of sub-nm metal (0) clusters: Implications into the nucleation and growth theory
Licensed Content Author	Yolanda Piñeiro, David Buceta, Javier Calvo, Shahana Huseyinova, Miguel Cuerva, Ángel Pérez, Blanca Domínguez, M. Arturo López-Quintela
Licensed Content Date	Jul 1, 2015
Licensed Content Volume	449
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	7
Start Page	279

End Page	285
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	No
Title	Síntesis, purificación y escalado de clústeres de átomos metálicos sin agentes protectores
Institution name	USC
Expected presentation date	Jul 2021
Portions	Figures 1,7 y 8
Requestor Location	Santiago de Compostela, A Coruña 15701 Spain Attn: Mrs. Mónica Reigía Blanco
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier's permissions helpdesk [here](#)). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement

and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. Translation: This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. Posting licensed content on any Website: The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. For journal authors: the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- After the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to

appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above: Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.10

21/6/2021

RightsLink Printable License

Questions? customercare@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

Permiso para el uso de la Figura 11

21/6/2021

RightsLink Printable License

SPRINGER NATURE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 21, 2021

This Agreement between Mrs. Mónica Reigia Blanco ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

License Number	5093701164014
License date	Jun 21, 2021
Licensed Content Publisher	Springer Nature
Licensed Content Publication	Springer eBook
Licensed Content Title	Synthesis of Subnanometric Metal Nanoparticles
Licensed Content Author	Javier Calvo Fuentes, José Rivas, M. Arturo López-Quintela
Licensed Content Date	Jan 1, 2015
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/university or research institute
Format	print and electronic
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	2

<https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet>

1/6

21/6/2021

RightsLink Printable License

Will you be translating?	no
Circulation/distribution	1 - 29
Author of this Springer Nature content	no
Title	Síntesis, purificación y escalado de clústeres de átomos metálicos sin agentes protectores
Institution name	USC
Expected presentation date	Jul 2021
Portions	2
Requestor Location	Santiago de Compostela, A Coruña 15701 Spain Attn: Mrs. Mónica Reigía Blanco
Total	0.00 EUR

Terms and Conditions

**Springer Nature Customer Service Centre GmbH
Terms and Conditions**

This agreement sets out the terms and conditions of the licence (the **License**) between you and **Springer Nature Customer Service Centre GmbH** (the **Licensor**). By clicking 'accept' and completing the transaction for the material (**Licensed Material**), you also confirm your acceptance of these terms and conditions.

1. Grant of License

1.1. The Licensor grants you a personal, non-exclusive, non-transferable, world-wide licence to reproduce the Licensed Material for the purpose specified in your order only. Licences are granted for the specific use requested in the order and for no other use, subject to the conditions below.

<https://6100.copyright.com/AppDispatchServlet>

2/6

21/6/2021

RightsLink Printable License

1. 2. The Licensor warrants that it has, to the best of its knowledge, the rights to license reuse of the Licensed Material. However, you should ensure that the material you are requesting is original to the Licensor and does not carry the copyright of another entity (as credited in the published version).

1. 3. If the credit line on any part of the material you have requested indicates that it was reprinted or adapted with permission from another source, then you should also seek permission from that source to reuse the material.

2. Scope of Licence

2. 1. You may only use the Licensed Content in the manner and to the extent permitted by these Ts&Cs and any applicable laws.

2. 2. A separate licence may be required for any additional use of the Licensed Material, e.g. where a licence has been purchased for print only use, separate permission must be obtained for electronic re-use. Similarly, a licence is only valid in the language selected and does not apply for editions in other languages unless additional translation rights have been granted separately in the licence. Any content owned by third parties are expressly excluded from the licence.

2. 3. Similarly, rights for additional components such as custom editions and derivatives require additional permission and may be subject to an additional fee. Please apply to journalpermissions@springernature.com/bookpermissions@springernature.com for these rights.

2. 4. Where permission has been granted free of charge for material in print, permission may also be granted for any electronic version of that work, provided that the material is incidental to your work as a whole and that the electronic version is essentially equivalent to, or substitutes for, the print version.

2. 5. An alternative scope of licence may apply to signatories of the [STM Permissions Guidelines](#), as amended from time to time.

3. Duration of Licence

3. 1. A licence for is valid from the date of purchase ('Licence Date') at the end of the relevant period in the below table:

Scope of Licence	Duration of Licence
Post on a website	12 months
Presentations	12 months
Books and journals	Lifetime of the edition in the language purchased

4. Acknowledgement

4. 1. The Licensor's permission must be acknowledged next to the Licensed Material in print. In electronic form, this acknowledgement must be visible at the same time as the figures/tables/illustrations or abstract, and must be hyperlinked to the journal/book's

<https://is100.copyright.com/AppOISpatchServlet>

3/6

homepage. Our required acknowledgement format is in the Appendix below.

5. Restrictions on use

5. 1. Use of the Licensed Material may be permitted for incidental promotional use and minor editing privileges e.g. minor adaptations of single figures, changes of format, colour and/or style where the adaptation is credited as set out in Appendix 1 below. Any other changes including but not limited to, cropping, adapting, omitting material that affect the meaning, intention or moral rights of the author are strictly prohibited.

5. 2. You must not use any Licensed Material as part of any design or trademark.

5. 3. Licensed Material may be used in Open Access Publications (OAP) before publication by Springer Nature, but any Licensed Material must be removed from OAP sites prior to final publication.

6. Ownership of Rights

6. 1. Licensed Material remains the property of either Licensor or the relevant third party and any rights not explicitly granted herein are expressly reserved.

7. Warranty

IN NO EVENT SHALL LICENSOR BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL OR INDIRECT DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.

8. Limitations

8. 1. **BOOKS ONLY:** Where 'reuse in a dissertation/thesis' has been selected the following terms apply: Print rights of the final author's accepted manuscript (for clarity, NOT the published version) for up to 100 copies, electronic rights for use only on a personal website or institutional repository as defined by the Sherpa guideline (www.sherpa.ac.uk/romeo/).

8. 2. For content reuse requests that qualify for permission under the [STM Permissions Guidelines](#), which may be updated from time to time, the STM Permissions Guidelines

supersede the terms and conditions contained in this licence.

9. Termination and Cancellation

9. 1. Licences will expire after the period shown in Clause 3 (above).

9. 2. Licensee reserves the right to terminate the Licence in the event that payment is not received in full or if there has been a breach of this agreement by you.

Appendix 1 — Acknowledgements:

For Journal Content:

Reprinted by permission from [the Licensor]: [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication)

For Advance Online Publication papers:

Reprinted by permission from [the Licensor]: [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication), advance online publication, day month year (doi: 10.1038/sj.[JOURNAL ACRONYM])

For Adaptations/Translations:

Adapted/Translated by permission from [the Licensor]: [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication)

Note: For any republication from the British Journal of Cancer, the following credit line style applies:

Reprinted/adapted/translated by permission from [the Licensor]: on behalf of Cancer Research UK: [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication)

For Advance Online Publication papers:

Reprinted by permission from The [the Licensor]: on behalf of Cancer Research UK: [Journal Publisher (e.g. Nature/Springer/Palgrave)] [JOURNAL NAME] [REFERENCE CITATION (Article name, Author(s) Name), [COPYRIGHT] (year of publication), advance online publication, day month year (doi: 10.1038/sj.[JOURNAL ACRONYM])

For Book content:

Reprinted/adapted by permission from [the Licensor]: [Book Publisher (e.g. Palgrave Macmillan, Springer etc)] [Book Title] by [Book author(s)] [COPYRIGHT] (year of publication)

Other Conditions:

Permiso para la publicación de la Figura 14

Políticas del Repositorio Institucional UANL

Políticas de Metadatos

Información que describe los elementos del Repositorio Institucional de la UANL.

1. Cualquier persona puede acceder a los metadatos sin costo alguno
2. Los metadatos no deben ser reusados por cualquier medio con propósitos comerciales o sin ánimo de lucro sin antes realizar un permiso formal con la Dirección General de Bibliotecas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Política de Datos

Texto completo y otros datos del Repositorio Institucional de la UANL

1. Cualquier persona puede tener acceso a los documentos en texto completo sin costos adicionales
2. Los documentos en texto completo generalmente pueden:
 - Reproducirse, presentarse y modificarse en cualquier formato o medio.
 - Usarse por investigadores o miembros de la comunidad académica, o con propósitos sin ánimo de lucro sin necesidad de un permiso especial.
3. Siempre que:
 - Los autores, títulos y detalles bibliográficos sean referenciados.
 - Exista un hipervínculo o URL hacia la página original donde se encuentra el metadato.
 - No se modifique el contenido en cualquier forma.
4. Los documentos del Repositorio Institucional UANL no debe ser comercializado en cualquier formato o medio sin tener un permiso formal por parte de los propietarios de los derechos de autor.
5. Algunos documentos se encuentran disponibles por medio de diferentes permisos o derechos de autor.

Permiso para la publicación de la Figura 45

21/6/2021

RightsLink Printable License

JOHN WILEY AND SONS LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jun 21, 2021

This Agreement between Mrs. Mónica Reigía Blanco ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number 5093631490700

License date Jun 21, 2021

Licensed Content
Publisher John Wiley and Sons

Licensed Content
Publication Angewandte Chemie International Edition

Licensed Content Title Ag2 and Ag3 Clusters: Synthesis, Characterization, and Interaction with DNA

Licensed Content
Author David Buceta, Natalia Busto, Giampaolo Barone, et al

Licensed Content Date May 12, 2015

Licensed Content
Volume 54

Licensed Content
Issue 26

Licensed Content
Pages 5

Type of use Dissertation/Thesis

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

1/8

21/8/2021

RightsLink Printable License

Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	4
Will you be translating?	No
Title	Síntesis, purificación y escalado de clústeres de átomos metálicos sin agentes protectores
Institution name	USC
Expected presentation date	Jul 2021
Portions	Figure 4. Image on page 7615
Requestor Location	Santiago de Compostela, A Coruña 15701 Spain Attn: Mrs. Mónica Reigía Blanco
Publisher Tax ID	EU826007151
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

2/6

which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, and any CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the [STM Permissions Guidelines](#) only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts, You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you

shall not assert any such right, license or interest with respect thereto

- NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.
- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.

21/6/2021

RightsLink Printable License

- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.
- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.
- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\) License](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.(see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

5/6

21/6/2021

RightsLink Printable License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License](#) (CC-BY-NC-ND) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library
<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

Questions? customercare@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

Permiso para el uso de las Figuras 1, 5, 7, 8, 13 y 46

ACUERDO DE PUBLICACIÓN DE IMÁGENES

Yo, Darío de La Iglesia Rodríguez autor de la tesis ESTUDIO DE LA CARACTERIZACIÓN, PURIFICACIÓN Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE CLÚSTERES CUÁNTICOS ATÓMICOS DE COBRE Y PLATA, autorizo a Mónica Reigía Blanco al uso de las imágenes presentes en dicha tesis.

En Santiago de Compostela a 21 de junio de 2021

Firmado:

DE LA IGLESIA
RODRIGUEZ
DARIO -
79338741B
Firmado digitalmente
por DE LA IGLESIA
RODRIGUEZ DARIO -
79338741B
Fecha: 2021.06.21
18:37:14 +02'00'

13. ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Escala de tamaños de la materia. En la parte superior se muestran los tamaños de partícula y en la parte inferior ejemplos representativos. Imagen obtenida de la referencia 10 con los derechos asignados en anexos.....	5
Figura 2. Muestra de acero de las espadas de Damasco que muestran la presencia de nanotubos de carbono, lo que les confiere unas propiedades mecánicas excelentes. Imagen obtenida de noticiadelaciencia.com con Copyright NCYT Amazings. Reproducción permitida con crédito y enlace.....	7
Figura 3. Nanomanipulación por medio de STM de una monocapa autoensamblada de un polímero semiconductor (moléculas de PTCDA) en grafito, con el que se han escrito a nivel atómico las siglas del Centro para la Nanociencia (CeNS) de la Ludwig-Maximilians Universitat München (LMU). Imagen Creative Commons obtenida de Wikiwand.com licencia bajo CC BY-SA 4.0	8
Figura 4 Imagen realizada con microscopio de fuerzas atómicas de nanografeno. Crédito Bruno Schuler, IBM-Zurich. Imagen obtenida de usc.es	9
Figura 5. Esquematación de la variación de la relación superficie-volumen con la disminución del tamaño de la partícula. Imagen obtenida de la referencia 10, con los permisos anexados al final de la presente tesis.	10

Figura 6. Procesador de la época actual integrado por millones de nanotransistores, logrando una gran mejora de la eficiencia de la informática. Imagen Creative Commons obtenida de concepto.de/microprocesador bajo licencia CC BY11

Figura 7. Tabla periódica 3D de los elementos en el que muestra la variación de las propiedades, no solo en función del elemento, sino también en función del tamaño de partícula. Imagen obtenida de la referencia 10 con los permisos necesarios en anexos.....13

Figura 8. Representación esquemática de la variación de la estructura electrónica de los metales en función del tamaño de partícula. En primer lugar, el metal masivo con su banda de valencia (azul) y la de conducción (blanca). En el caso de las nanopartículas con una densidad de estados menor, pero con los dos tipos de bandas presentes. A la derecha de se encuentran los clústeres grandes que poseen un hueco HOMO-LUMO con una energía superior a (kT) , siendo mucho mayor que (kT) en los clústeres pequeños. Imagen obtenida de la referencia 10 con los permisos necesarios en anexos,14

Figura 9. Comparación esquemática de los huecos HOMO-LUMO de diferentes clústeres de cobre y plata con los correspondientes “band gaps” en los semiconductores más usados. Imagen obtenida de la referencia 52, con los permisos adjuntados, ver en anexos.....16

Figura 10. Fotografía de una serie de nanopartículas de plata de tamaños crecientes, a la izquierda y a la derecha el espectro visible de las bandas plasmónicas de las correspondientes disoluciones. Imagen Creative Commons obtenida de la referencia 18 bajo licencia CC BY 18

Figura 11. Espectros UV-Vis de: (a) nanopartículas de plata con una banda plasmónica centrada a 400nm (b) clústeres plata grandes protegidos por ligandos, con una disminución continua de la absorbancia y (c) clústeres de plata pequeños sin ligandos protectores con bandas de absorción bien definidas. Imagen obtenida de la referencia 12 bajo licencia Copyright con los permisos de uso anexados al final de la presente tesis19

Figura 12. Espectro de emisión de clústeres de cobre de tres tamaños diferentes, excitando a 275nm. Imagen obtenida de la

referencia 22 con los permisos anexados al final de la presente tesis.	20
Figura 13. Representación esquemática de algunos de los métodos de síntesis de clústeres metálicos. Imagen obtenida de la referencia 10 con los permisos anexados al final.	23
Figura 14. Representación de la variación de energía libre de Gibbs en función del radio de la partícula según la teoría de nucleación y crecimiento. Imagen obtenida de la referencia 50, los derechos de publicación son abiertos y se especifican en el apartado de anexos.	25
Figura 15. Representación de la energía libre de Gibbs en función del tamaño de la partícula, en la que se incluyen los mínimos de energía correspondientes a tamaños de clústeres con mayor estabilidad. Imagen obtenida a partir de la referencia 52 con los permisos ver en anexos.....	26
Figura 16. Diagrama de Jablonski en el cual se muestran los fenómenos de fluorescencia (desactivación entre estados de la misma multiplicidad) y de fosforescencia (desactivación entre estados de diferente multiplicidad). Imagen con Creative Commons obtenida de ub.edu.es con licencia CC BY-NC-SA 3.0.....	32
Figura 17. Esquema simplificado de los componentes de un ICP-OES distribuidos en función del camino que sigue la muestra hasta que se obtiene su concentración. Obtenida de: Estudio de los contenidos de elementos inorgánicos de interés ambiental en suelos afectados por derrames de combustibles derivados de petróleo. Imagen obtenida de la referencia 57 protegida con Creative Commons con licencia CC BY-NC-ND 4.0.....	33
Figura 18. Diagrama de fases del agua en el que se muestra el fenómeno de la sublimación del hielo. Imagen protegida con Creative Commons obtenida de Wikipedia.org bajo licencia CC-BY-SA.....	36
Figura 19. Espectro UV-Vis de la síntesis de nanopartículas de plata en acetonitrilo irradiada durante 30 minutos, con posterior filtrado.	42

Figura 20 Espectro UV-Vis de la muestra irradiada con lámpara de 254nm durante 15 minutos y posterior exposición a la luz visible durante 4 horas.....	43
Figura 21. Espectro UV-Vis de la síntesis después de haber sido irradiada durante 5 minutos con la lámpara de 254nm y posterior exposición a la luz visible durante 48h	44
Figura 22. Espectro UV-Vis de la síntesis después de haber sido expuesta a la luz visible durante 6 días.....	46
Figura 23. Espectros UV-Vis de la síntesis de nanopartículas en acetonitrilo sin irradiación ultravioleta, solo con el efecto de la luz visible. A la izquierda se muestra el espectro de la síntesis sin filtrar inicialmente y, a la derecha, la síntesis previamente filtrada con filtro GHP de 0,2 μm	47
Figura 24. Espectro UV-Vis de la síntesis de nanopartículas tras 48 horas de exposición a la luz visible con diferentes concentraciones iniciales de clústeres de Ag5	48
Figura 25. Estudio de la variación de la absorbancia de las nanopartículas de plata formadas con la concentración de clústeres de Ag5 añadidos a la disolución inicial.	50
Figura 26. Espectro UV-Vis de la reacción de formación de nanopartículas tras 48h horas irradiación con luz visible de la muestra sin filtrar, considerada como blanco en el estudio del efecto de los clústeres al crecimiento de las nanopartículas.....	51
Figura 27. Representación del proceso mediante el cual el clúster actúa como fotocatalizador, facilitando la oxidación del isopropanol y la reducción de los iones de plata, dando lugar a otros clústeres o nanopartículas.....	56
Figura 28. Espectro de emisión de una de las lámparas utilizadas en el presente estudio	59
Figura 29. Espectro UV-Vis que muestra la evolución de la síntesis con un 20% de isopropanol y la rápida formación de nanopartículas.	64
Figura 30. Espectro UV-Vis que muestra la evolución de la síntesis con un 10% de isopropanol.....	65

Figura 31. Espectro UV-Vis que muestra la evolución de la síntesis con un 5 % de isopropanol	66
Figura 32. Representación del tiempo de formación de nanopartículas en relación con la cantidad de isopropanol presente en la síntesis.	67
Figura 33 Síntesis de clústeres tras añadir peróxido de hidrógeno para oxidar las nanopartículas	68
Figura 34. Reacción redox del peróxido de hidrógeno con la plata a pH ácido	68
Figura 35 Estudio de la conversión de la reacción a diferentes velocidades de flujo de inyección de peróxido de hidrógeno.....	69
Figura 36. Estudio de la variación de conversión durante la síntesis con diferentes tiempos de duración y, por lo tanto, diferente cantidad de peróxido total añadida	70
Figura 37. Espectro de absorción UV-Vis de una síntesis con peróxido de hidrógeno en la cual se excede el tiempo de irradiación para observar el crecimiento de nanopartículas.....	71
Figura 38. Estudio de la conversión en la síntesis en % para las condiciones óptimas seleccionadas.	73
Figura 39. Cabina diseñada para la optimización y automatización de la síntesis de peróxido de hidrógeno.	74
Figura 40. Aro de teflón con film transparente para evitar la evaporación de isopropanol durante la síntesis	75
Figura 41. Representación esquemática de los pasos de la síntesis fotoquímica de clústeres con peróxido de hidrógeno	80
Figura 42 1) Reacción de síntesis del copolímero estireno/divinilbenceno del que se componen las perlas de intercambio iónico DOWEX; 2) Reacción de síntesis del acrilato de metilo hidrolizado para la formación de la resina de intercambio iónico WACG.....	92
Figura 43. Gráfico comparativo de diferentes muestras purificadas con resina DOWEX y WACG concentradas cincuenta veces	94
Figura 44. Purificación con resina WACG en columna.	95

Figura 45. Interacción de los clústeres de plata de 3 átomos con las hebras de ADN Imagen sujeta a Copyright obtenida de la referencia 29 ver en anexos el permiso de publicación.....	99
Figura 46. Esquema del proceso de síntesis electroquímica de clústeres metálicos. Imagen obtenida de la referencia 10 ver permisos en anexos	100
Figura 47. Electroodos empleados en la síntesis electroquímica de clústeres de dos y tres átomos de alta concentración.	108
Figura 48. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica de clústeres de plata aplicando 1V entre los electrodos.....	110
Figura 49. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica de clústeres de plata aplicando 1,5V entre los electrodos.....	111
Figura 50. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica de clústeres de plata a una temperatura de 12°C.....	112
Figura 51. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica de clústeres de plata a una temperatura de 25°C.....	113
Figura 52. Evolución del espectro de emisión con el tiempo de síntesis.....	114
Figura 53. Espectro de absorción de la síntesis electroquímica realizada con los parámetros optimizados	115
Figura 54. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica utilizando electrodos usados previamente en varias síntesis. Compárese con la Figura 52 utilizando electrodos nuevos.	117
Figura 55. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica llevada a cabo con la cara posterior del cátodo.	118
Figura 56. Espectro de emisión de la síntesis electroquímica llevada a cabo con la cara posterior del ánodo.	119
Figura 57 Espectro de emisión de la síntesis electroquímica utilizando los electrodos después del tratamiento térmico.....	121
Figura 58. Una recta de calibrado realizada para una posible medida de las muestras con iones de plata.....	144
Figura 59. Recuperaciones calculadas comparando muestra y patrón, se puede observar una buena recuperación para la muestra de aproximadamente 96%.....	144

Tabla 1 Reactivos y disolvente utilizados, así como las cantidades empleadas para la síntesis fotoquímica de nanopartículas de plata.	40
Tabla 2. Condiciones de los diferentes experimentos realizados para el estudio del efecto de la luz en el crecimiento de nanopartículas.	40
Tabla 3. Concentración de Ag_5 añadida en la síntesis para el estudio del crecimiento de nanopartículas	42
Tabla 4. Relación de la absorbancia a 420nm con la concentración de AQC de plata en disolución añadidos al inicio de la síntesis.	49
Tabla 5. Comparación entre la conversión de la síntesis antes de la formación de las nanopartículas y la conversión una vez que se añade más peróxido para oxidarlas.	72
Tabla 6. Comparación entre la síntesis con peróxido y la síntesis con ácido nítrico	76
Tabla 7. Concentración de clústeres en la síntesis de peróxido escalada a una concentración de plata inicial de 500 ppm, con un 10% de IPA.	77
Tabla 8. Concentración de clústeres en la síntesis de peróxido escalada a una concentración de plata inicial de 500 ppm, con un 40% de IPA.	78
Tabla 9. Comparación entre las síntesis automatizadas con un 10 y un 40% de IPA en la síntesis con peróxido, escalada a una concentración inicial de plata de 500ppm.	78
Tabla 10. Comparación de diferentes parámetros de la síntesis electroquímica, fotoquímica con nitratos y fotoquímica con peróxido escalada.	79
Tabla 11. Concentraciones de las síntesis empleadas para el estudio de la purificación con NaCl y NaOH	88
Tabla 12. Resultados de la purificación con NaCl usando diferentes cantidades de la sal	89
Tabla 13. Resultados de la purificación con NaOH a diferentes niveles de pH	90

Tabla 14. Resultados de las purificaciones con las resinas catiónicas de intercambio fuerte (DOWEX) y de intercambio débil (WACG).....	94
Tabla 15. Resultados de la purificación con la resina WACG en columna concentrado 50 veces (F.E, fuera de escala).....	96
Tabla 16. Valores de los parámetros de las síntesis llevadas a cabo para el estudio del voltaje óptimo	104
Tabla 17. Valores de los parámetros de las síntesis llevadas a cabo para el estudio de la temperatura óptima.....	105
Tabla 18. Valores de los parámetros óptimos de las síntesis llevadas a cabo para el estudio del tiempo óptimo de reacción.	105
Tabla 19. Parámetros y valores óptimos correspondientes a la síntesis electroquímica de clústeres de plata de dos y tres átomos.	115
Tabla 20. Concentraciones de clústeres de las síntesis electroquímicas realizadas a 1V, 12°C y 4h	116
Tabla 21. Valores de las concentraciones de las muestras obtenidas a partir de la síntesis electroquímica después de la liofilización.	123
Tabla 22. Comparación de los valores de los parámetros empleados en las dos síntesis electroquímicas reportadas para la síntesis de clústeres de 2 y 3 átomos.	124
Tabla 23. Cálculos realizados para la validación del método ISE con el fin de la verificación de su validez para la medida de las muestras en cuestión.....	143
Tabla 24 Resultados de conversión de la síntesis de peróxido utilizando diferentes cantidades de oxidante	145
Tabla 25. Resultados de purificación de 9 síntesis con las dos resinas de intercambio catiónico: DOWEX y WACG, mostrados como concentraciones después de la purificación y tras ser concentrados 50 veces.....	146

14. AGRADECIMIENTOS

Con el permiso de todos los lectores, me dispongo a exponer todos los agradecimientos, que no son pocos, en gallego, puesto que es el idioma en el que hablan mis sentimientos. La etapa de mi doctorado ha sido una de las experiencias de las que más he aprendido en mi vida, y en eso tenéis mucho que decir todos vosotros. Pido perdón, con antelación, por si se me olvida alguien, todos los que habéis pasado por mi vida durante esta etapa, podéis estar seguros de que deberíais estar plasmados en estas páginas.

En primeiro lugar, quero agradecer aos meus directores Arturo e David, por darme a oportunidade de coñecer e participar no mundo da investigación. Pero especialmente lles agradezo a confianza depositada en min e a súa paixón e dedicación contaxiosa polo mundo da ciencia. Agradecer tamén, a Tatiana López pola oportunidade, por tratarme tan ben e polo seu gran carisma e humor.

Gracias ao todos os compañeiros do grupo Nanomag. A Nerea por comezar xuntas e brindarme sempre o seu apoio, (Puxa Asturias). A Blanca, porque ogallá todo o mundo tivese un pouco máis de ti, gracias. A Shahana, por tu alegría y pasión, por inundar siempre el laboratorio de sonrisas, gracias. A Jose, por todas as risas e por cada conversación transcendental. A Paula, a Iria, a Manu, a Zulema, a Miguel e a Yoli, a todos de verdade, gracias por aturarme día a día. Gracias tamén a Carlos

por ter sempre un brazo tendido para axudar, a Mari Carmen por todos os consellos e pola súa bondade, e a Puri, pola súa eficiencia e carisma.

Gracias aos compañeiros de Nanogap, por acollerme e tratarme tan ben. Gracias a Ana Ledo, por todo o cariño brindado e por toda a axuda, gardo ben cada consello, de verdade que foi unha sorte poder coñecerte. Gracias a Ángel, por ser o meu irmán maior, deiche a lata todo o que puiden e máis, e aguantaches estoico, gracias. Gracias a Iria polas risas e a sensatez que aporta, a Darío por estar sempre disposto e aportando felicidade, a Senín porque levas nas venas ser animador. Gracias ao guionista oficial do grupo dos plasmónicos: Javi, polos teus chistes, todos boísimos. Gracias a Félix, porque con alguén había que discutir e tocouche a ti. Thanks, Frank, for all the advice and for being so kind to me, and for all the cookies you bought. Gracias a Marcos, a Ana Cabrerizo, a Ostwaldo, a Noe Durán, Davinia, a Noe Forján, a Carolina, e por suposto a Dina. En fin, todos vós me aportachedes unha gran cantidade de coñecemento do cal non sei se sodes conscientes, de verdade que gracias.

Gracias al grupo uno, formado por Lucas, Sergio, Laura, Joaquín y Sofía por acompañarme en esta última etapa, ha sido todo un placer.

Gracias a miña irmá por elección, Cristina, por acompañarme durante todo o camiño incondicionalmente, sempre apoiándome, que fortuna topar contigo! Gracias a Patricia, por axudarme a crear recordos xuntas desde cando nin sabíamos camiñar. Gracias a Ana, a Inés, a Carina, a Antía, a Natalia e a Sergio (Calvete). Que sorte contar con vós!

Gracias especialmente a ti Lúa, por acollerme desde o minuto un na aventura das ciencias, por cada discusión por comprender un pouco máis o que nos rodea, e por ser durante toda a carreira, e máis, un pack indivisible. Gracias, porque sen ti esta etapa desde logo non tería o

mesmo sentido. Por suposto gracias a Gorety por aguantarnos ás dúas, pero sobre todo, por seguir aí na distancia.

Gracias a toda a miña familia, a Luís, aos avós, primas e primos, pero especialmente a meus pais, porque sei que non foi fácil chegar ata aquí, por todo o esforzo invertido e todo o apoio incondicional brindado, só espero que vos poidades sentir orgullosos de min. Sodes o meu pilar fundamental, gracias.

Gracias tamén a miña familia política, por tratarme sempre tan ben.

Por último, a ti Darío, por facer fácil o difícil, polo teu apoio incondicional, e por absolutamente todo, non hai palabras. Gracias por acompañarme non só neste camiño, senón no que nos queda por percorrer.

