

# Respuestas a las cuestiones de las prácticas

Nanotecnología en Alimentos

*OpenCourseWare*

*UPV/EHU OCW-2016*

Idoia Ruiz de Larramendi

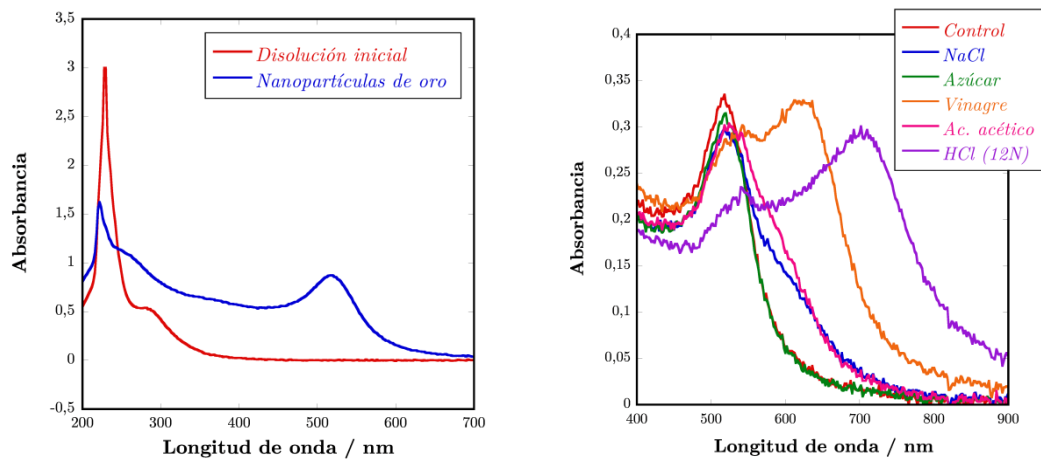




# Práctica 1. Influencia del tamaño de partícula en las propiedades físicas de nanopartículas de Au

---

Espectros UV/visible registrados en los diferentes experimentos:



**Figura 1.1** Espectros UV/visible de la síntesis de nanopartículas (izquierda) y del efecto del aditivo (derecha)

## 1.1 Cuestiones

1. Basándote en el hecho de que los aniones citrato cubren la superficie de cada nanopartícula, explica qué mantiene las nanopartículas aisladas en la solución original.

*La repulsión electrostática causada por la capa aniónica (los aniones citratos que se han adsorbido sobre cada nanopartícula) previene la aglomeración de las nanopartículas.*

2. ¿Por qué añadir la solución de la sal produce diferente efecto que añadir azúcar?

*Los electrolitos, como la sal disuelta, son capaces de compensar las fuerzas electrostáticas repulsivas de la capa de citrato, ya que las cargas positivas del electrolito se asocian con las cargas negativas de la superficie de las nanopartículas. Como consecuencia se observa una aglomeración de las nanopartículas que ya no están protegidas por la capa aniónica que las mantenía dispersas. El azúcar, que no es un electrolito, no es capaz de compensar dichas cargas negativas, lo que impide que las nanopartículas se aglomeren.*

3. ¿Qué ocurre al añadir el vinagre?

*El efecto es similar al de la sal, aunque en este caso la especie que va a interactuar con la capa de citratos es el protón. Si añadimos HCl concentrado en vez de vinagre, como el aporte de protones es mayor, la desestabilización de las nanopartículas será también mayor.*

4. Cómo se puede aplicar el efecto observado en el apartado B para detectar los enlaces de biomoléculas como el ADN o los anticuerpos que se unen entre ellas o con otras moléculas? ¿Cómo pueden emplearse estas moléculas para producir la agregación de las nanopartículas?

*Las interacciones entre las hebras complementarias del ADN permiten unirse a partículas diferentes. Los pares anticuerpo/antígeno también pueden unirse de forma selectiva. Modificando las superficies de las nanopartículas para poder incorporar estas biomoléculas, los mecanismos de unión pueden ser detectados por un cambio en el color de la solución.*

5. En bibliografía se describe que una NP de oro de 14 nm contiene alrededor de 49000 átomos de Au. Demuéstralo asumiendo que cada átomo de oro es un cubo de 0.3 nm de lado. (Volumen de una esfera =  $4/3 \pi r^3$ )

$$\text{Volumen de una NP esférica} = 4/3 \pi (7)^3 \text{ nm}^3$$

$$\text{Volumen de átomo de Au} = (0.3)^3 \text{ nm}^3$$

$$\text{Número de átomos} = [4/3 \pi (7)^3 \text{ nm}^3] / [(0.3)^3 \text{ nm}^3]$$

$$\text{Número de átomos} = 53213 \text{ átomos de Au} \sim 50000 \text{ at Au}$$



# Práctica 2. Análisis del efecto del agente reductor en la síntesis de nanopartículas de plata

---

## 2.1 Cuestiones

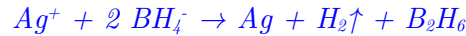
1. Mediante un puntero láser comprueba la existencia del efecto Tyndall en las disoluciones de nanopartículas.



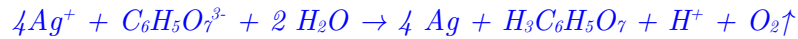
*El efecto Tyndall se refiere al proceso físico por el cual las partículas coloidales de una disolución se vuelven visibles al dispersar la luz, permitiendo distinguir las partículas coloidales de la fase dispersante. El efecto Tyndall se aprecia con partículas de tamaño comprendido entre 5 y 100 nm.*

2. Propón las reacciones que se han producido al emplear cada uno de los agentes reductores.

- Con tetrahidruroborato de sodio:



- Con trisodio;2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato;dihidratado:



3. ¿Por qué se aprecia la banda de plasmón en el caso de las nanopartículas de plata?

*Se conocen como plasmones de superficie localizados a las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. El campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles deslocalizados en una dirección lejos del resto de la partícula metálica, generando así una carga neta negativa en un lado de la partícula. Como el resto de los núcleos y sus electrones internos no se han desplazado, constituyen una carga opuesta positiva (red catiónica). Esta separación de cargas actuará como una fuerza restauradora del equilibrio. En partículas pequeñas se produce un dipolo, pero en partículas grandes (a partir de 30 nm) se produce un cuadrupolo y en general multipolos, lo que determina una situación bastante compleja.*

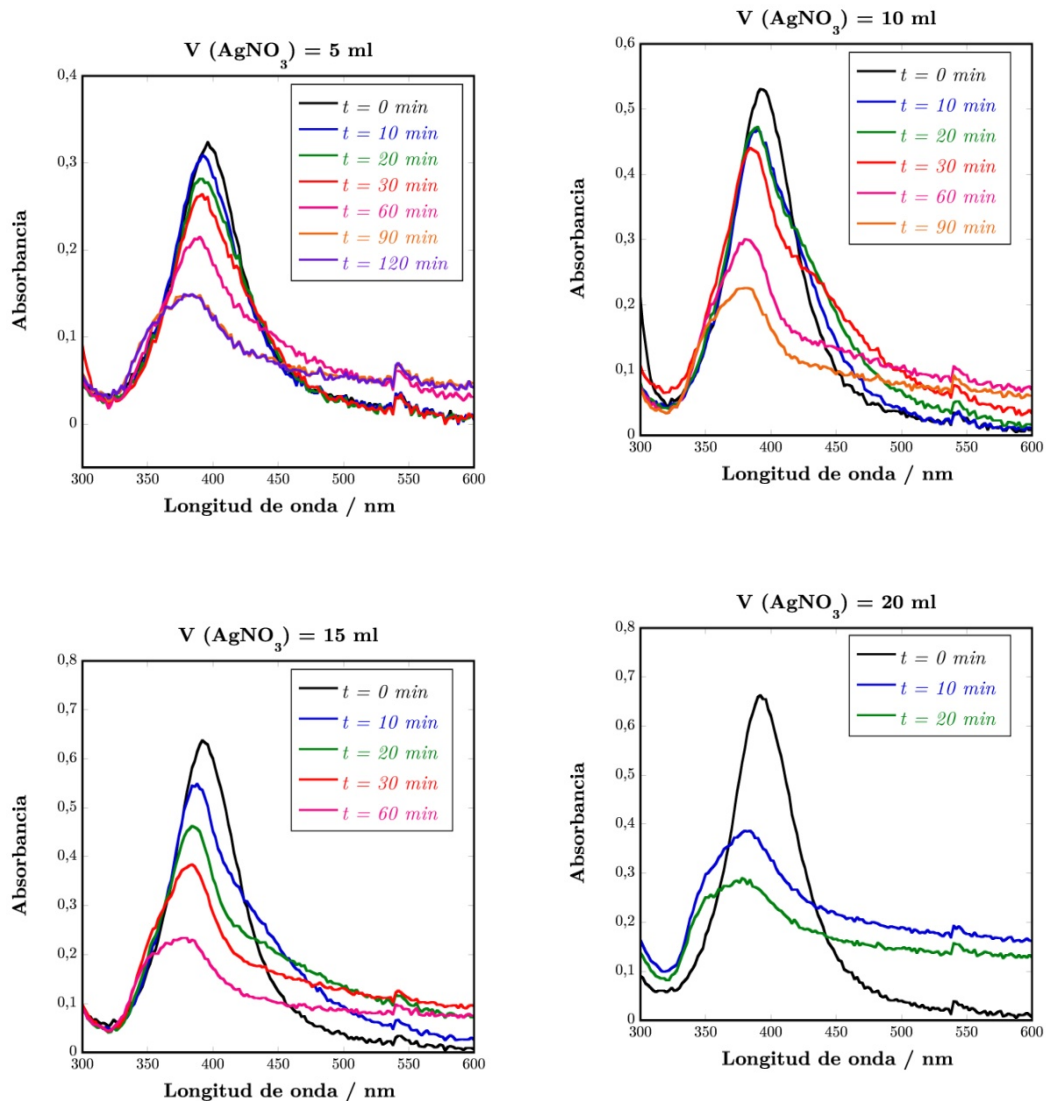
*Entre las fascinantes propiedades de las nanopartículas metálicas (NPs) destaca la aparición de plasmones de superficie localizados (en lo sucesivo simplemente plasmón o banda de plasmón), característicos, cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las NPs, del desarrollo de nanocaras cristalinas bien definidas y de que la mayoría de sus átomos están en la superficie, es decir, que la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen es muy superior a la del seno del metal. Los electrones de la superficie son capaces así de interactuar con la radiación electromagnética en una manera muy compleja altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las NPs y, además, de las condiciones físicas y químicas del medio circundante alrededor de las mismas.*



<https://www.youtube.com/watch?v=LK7hYPvmIQ>

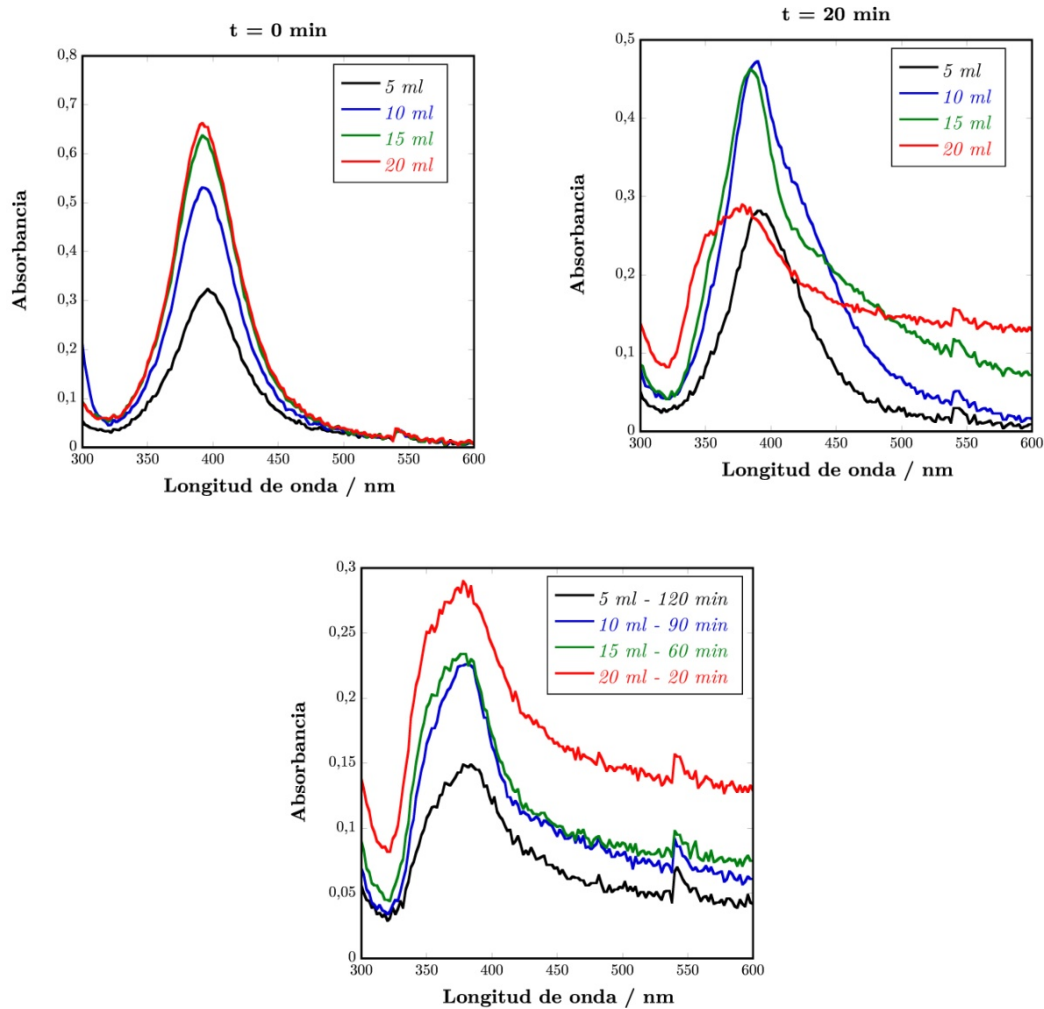
4. Dibuja los espectros de UV/visible obtenidos en el experimento A (Agente reductor:  $\text{NaBH}_4$ ). ¿Qué conclusiones puedes extraer de ellos?

A continuación se presentan los espectros de UV/visible obtenidos para diferentes volúmenes de nitrato de plata y en tiempos diferentes de reacción a partir de la adición total de dichos volúmenes.



En todos los casos, desde el momento en el que se finalizó la adición de los diferentes volúmenes de nitrato de plata, es posible detectar la señal de existencia de nanopartículas de plata. De hecho, en ese momento inicial en el que aparece en todos los casos la concentración máxima de nanopartículas. Luego, a medida que avanza el tiempo de reacción, la concentración disminuye (la intensidad del pico va

disminuyendo), debido a la aglomeración de las nanopartículas, es decir, las nanopartículas empiezan a “asociarse” formando partículas mayores (que ya no producen esa señal en el espectro) y disminuyendo así la concentración de nanopartículas libres en la disolución.

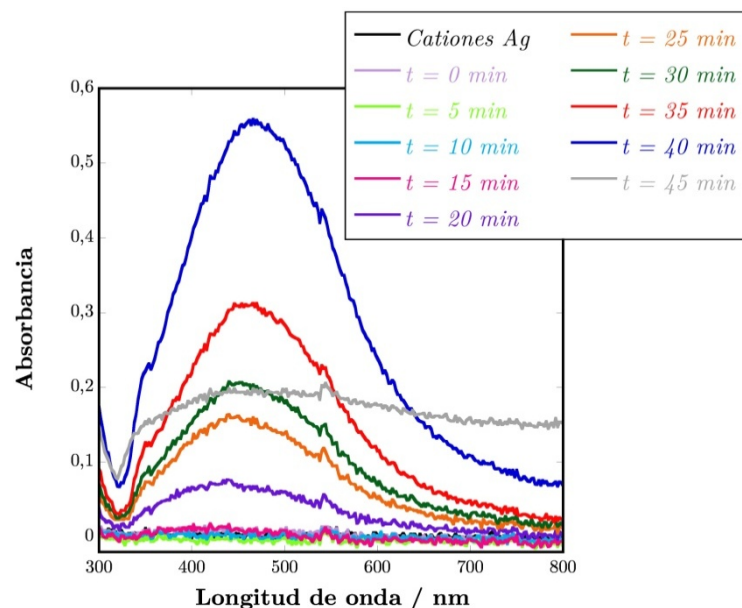


Si analizamos en cada tiempo qué es lo que ocurre, se puede apreciar que tal como se ha señalado, en el momento inicial en todos los sistemas ya se han obtenido las nanopartículas de plata, siendo mayor la concentración en aquella disolución que presentaba un mayor volumen de nitrato de plata (20 ml). La distribución de tamaños de partícula es muy similar en todas ellas. Una vez transcurridos 20 minutos, mientras que la disolución de menor concentración de nitrato de plata sigue presentando una señal simétrica, en el resto de las disoluciones ya se aprecia la aparición de un hombro a mayores longitudes de onda, lo que está relacionado con un crecimiento de ciertas nanopartículas. Esto nos indica claramente que el proceso de aglomeración ya está teniendo lugar. Si se analiza la señal en el momento final de cada reacción (difiere el tiempo para cada disolución), se aprecia

que la forma de todas las señales es muy similar, variando la intensidad, siendo menor para aquella disolución con menor concentración inicial de nitrato de plata y aumentando paulatinamente con el volumen de nitrato adicionado.

5. Dibuja los espectros de UV/visible obtenidos en el experimento B (Agente reductor:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ). ¿Qué conclusiones puedes extraer de ellos?

A continuación se muestran los espectros de UV/visible obtenidos en distintos tiempos de reacción a partir de la adición total del agente reductor.



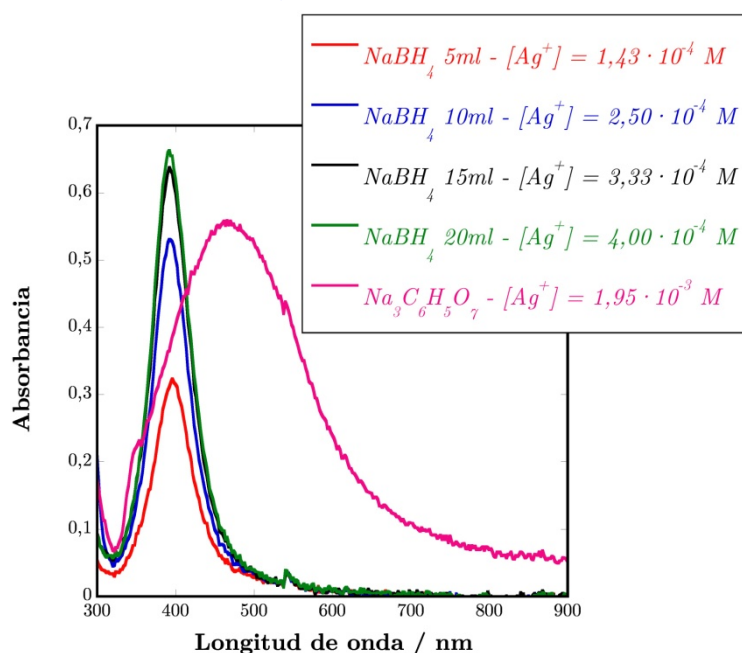
Se aprecia una clara evolución con el tiempo de la señal de las nanopartículas de plata. Inicialmente y hasta los 15 minutos a penas se observa dicha señal, pero a partir de los 20 minutos ya podemos asumir la existencia de nanopartículas en la disolución. A medida que pasa el tiempo, la señal debida a las nanopartículas se hace más intensa, lo que se relaciona con una mayor concentración de nanopartículas. Finalmente, tras 45 minutos esa señal prácticamente desaparece, lo que indica que las nanopartículas se han aglomerado formando partículas de mayor tamaño.

6. ¿Qué diferencias señalarías entre ambos reactivos ( $\text{NaBH}_4$  y  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) en cuanto a su papel como agentes reductores?

Antes de llevar a cabo la comparativa, es necesario tener en cuenta la concentración de cationes de plata presentes en cada disolución:

Agente reductor	$[AgNO_3]$ M	V ( $AgNO_3$ ) ml	$V_T$ ml	$[Ag^+]$ M
$NaBH_4$ - (30 ml)	$10^{-3}$	5	35	$1,43 \cdot 10^{-4}$
		10	40	$2,50 \cdot 10^{-4}$
		15	45	$3,33 \cdot 10^{-4}$
		20	50	$4,00 \cdot 10^{-4}$
$Na_3C_6H_5O_7$ - (2 ml)	$2 \cdot 10^{-3}$	75	77	$1,95 \cdot 10^{-3}$

Una vez recalculadas las concentraciones de cationes de plata, es posible llevar a cabo la comparativa entre ambos agentes reductores:



Las conclusiones que podemos extraer de este estudio son las siguientes:

- Empleando  $NaBH_4$  la distribución de tamaños de partícula es mucho más estrecha que en el caso del  $Na_3C_6H_5O_7$ , por lo que las nanopartículas serán mucho más homogéneas en cuanto a su tamaño.
- El máximo en el caso del  $Na_3C_6H_5O_7$  se encuentra desplazado a mayores longitudes de onda, por lo que el tamaño medio de las nanopartículas producidas será mayor, mientras que en el caso del  $NaBH_4$ , todos los espectros presentan el máximo de la señal en longitudes de onda similares.

- Atendiendo a la concentración de cationes de plata iniciales. En el caso del  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  se necesitan concentraciones un orden de magnitud mayores para obtener una concentración similar de nanopartículas.

7. Teniendo en cuenta las propiedades como agente reductor y las fichas de seguridad de ambos reactivos químicos, por cuál te decantarías.

Para la síntesis de nanopartículas de menor tamaño y más homogéneas es necesario el empleo de  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. En cambio, si no es necesario que las nanopartículas sean tan pequeñas y homogéneas es preferible decantarse por el  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  que no es una sustancia peligrosa, mientras que el  $\text{NaBH}_4$  en contacto con agua desprende gases inflamables, es tóxico por ingestión, provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves y puede perjudicar a la fertilidad.

8. Si se considera que ha sido posible reducir todos los iones de plata presentes en la disolución, estimar el número de nanopartículas de plata de 12 nm sintetizadas. Nota: suponer que cada nanopartícula de plata está compuesta por  $3 \cdot 10^4$  átomos de plata.

Para calcular el número de nanopartículas que se han sintetizado es necesario tener en cuenta la concentración de cationes de plata inicial en la disolución:

$$N^{\circ} NP_{Ag} = \frac{0,001 \text{ mol } Ag^+}{1 \text{ l}} \cdot 0,005 \text{ l} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ Ag}^+}{1 \text{ mol } Ag^+} \cdot \frac{1 \text{ Ag}^0}{1 \text{ Ag}^+} \cdot \frac{1 NP_{Ag}}{3 \cdot 10^4 \text{ Ag}^0} = 1 \cdot 10^{14} NP_{Ag}$$

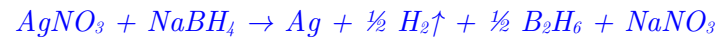
Si trasladamos este cálculo a todos los experimentos realizados en esta práctica:

Agente reductor	$[\text{AgNO}_3]$ - M	V ( $\text{AgNO}_3$ ) - ml	$N^{\circ} NP_{Ag}$
$\text{NaBH}_4$ - (30 ml)	$10^{-3}$	5	$1,0 \cdot 10^{14}$
		10	$2,0 \cdot 10^{14}$
		15	$3,0 \cdot 10^{14}$
		20	$4,0 \cdot 10^{14}$
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - (2 ml)	$2 \cdot 10^{-3}$	75	$3,0 \cdot 10^{15}$

9. En la reacción entre el nitrato de plata y el tetrahidruoborato de sodio, ¿qué agente actúa como

limitante? ¿Por qué uno de los reactivos está en exceso?  
 Calcula el número de moles en exceso de dicho reactivo  
 frente al limitante cuando se añaden 20 ml de nitrato de  
 plata.

*La reacción que se produce es la siguiente:*



*Teniendo en cuenta la reacción, para que sea estequiométrica, cada mol de nitrato de plata reaccionará con un mol de tetrahidruoborato de sodio. ¿Se mantiene esa relación cuando se adicionan 20 ml de nitrato de plata?*

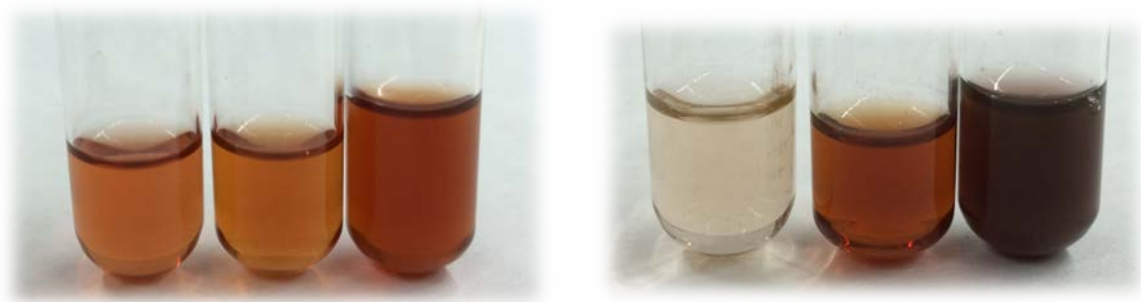
$$\frac{0,002 \text{ mol NaBH}_4}{11} \cdot 0,030 \text{ l} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ moles NaBH}_4$$

$$\frac{0,001 \text{ mol AgNO}_3}{11} \cdot 0,020 \text{ l} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ moles AgNO}_3$$

*Se comprueba que el tetrahidruoborato de sodio se encuentra en exceso (tenemos el triple de moles frente a los necesarios para la reacción estequiométrica), por lo que el reactivo limitante es el nitrato de plata. Se necesita un exceso de tetrahidruoborato de sodio para poder estabilizar las nanopartículas de plata formadas.*

## Práctica 3. Síntesis de nanopartículas de plata mediante química verde

---

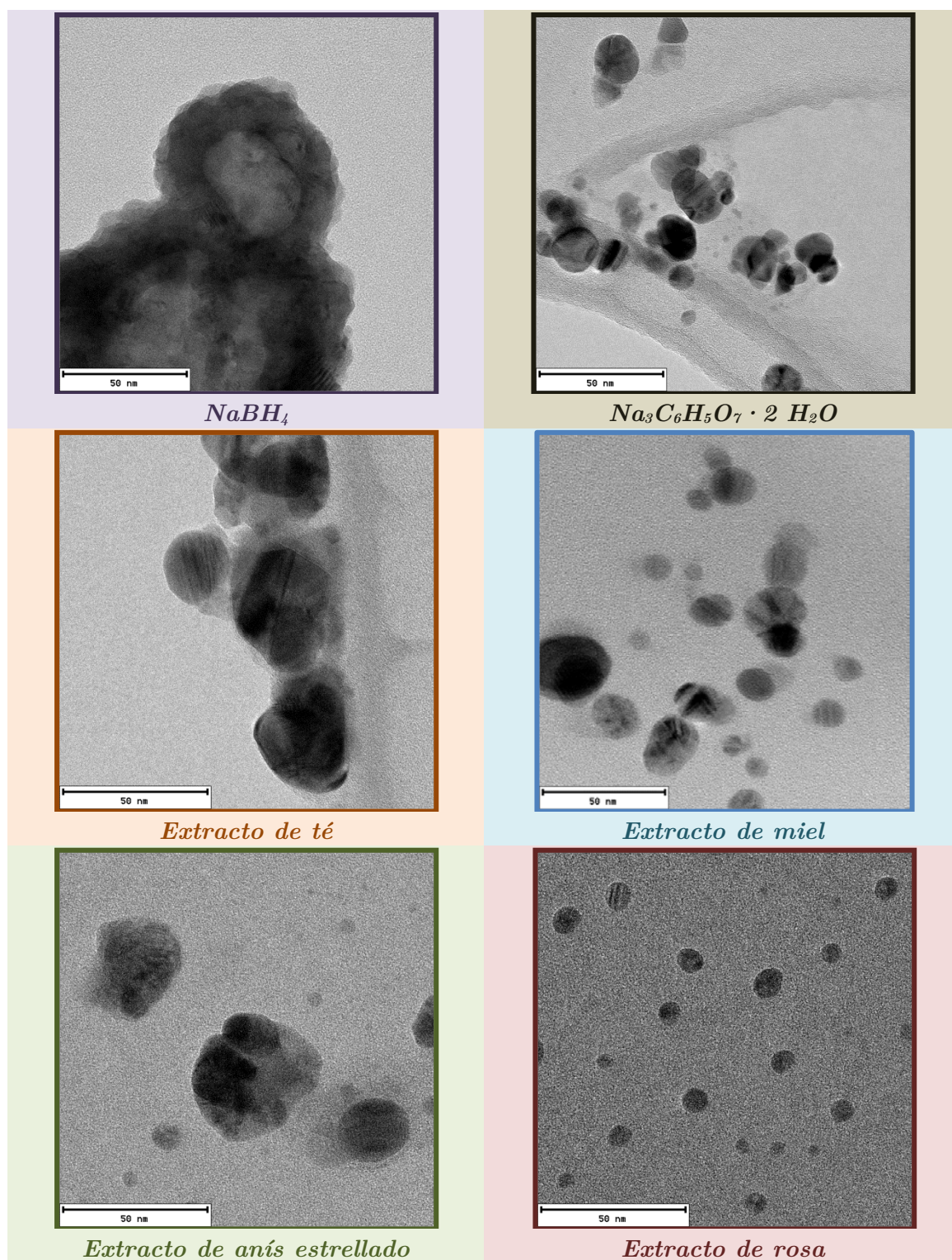


(a)

(b)

**Figura 3.1** Evolución del color de las disoluciones de nanopartículas de plata en (a) té y (b) miel: inicial, tras 25 min y tras 24 h.

A fin de analizar la morfología de las nanopartículas obtenidas se han registrado medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Mediante estas imágenes será posible analizar el tamaño de partícula y su distribución y comparar estos valores con los obtenidos a partir de los espectros UV/visible registrados.



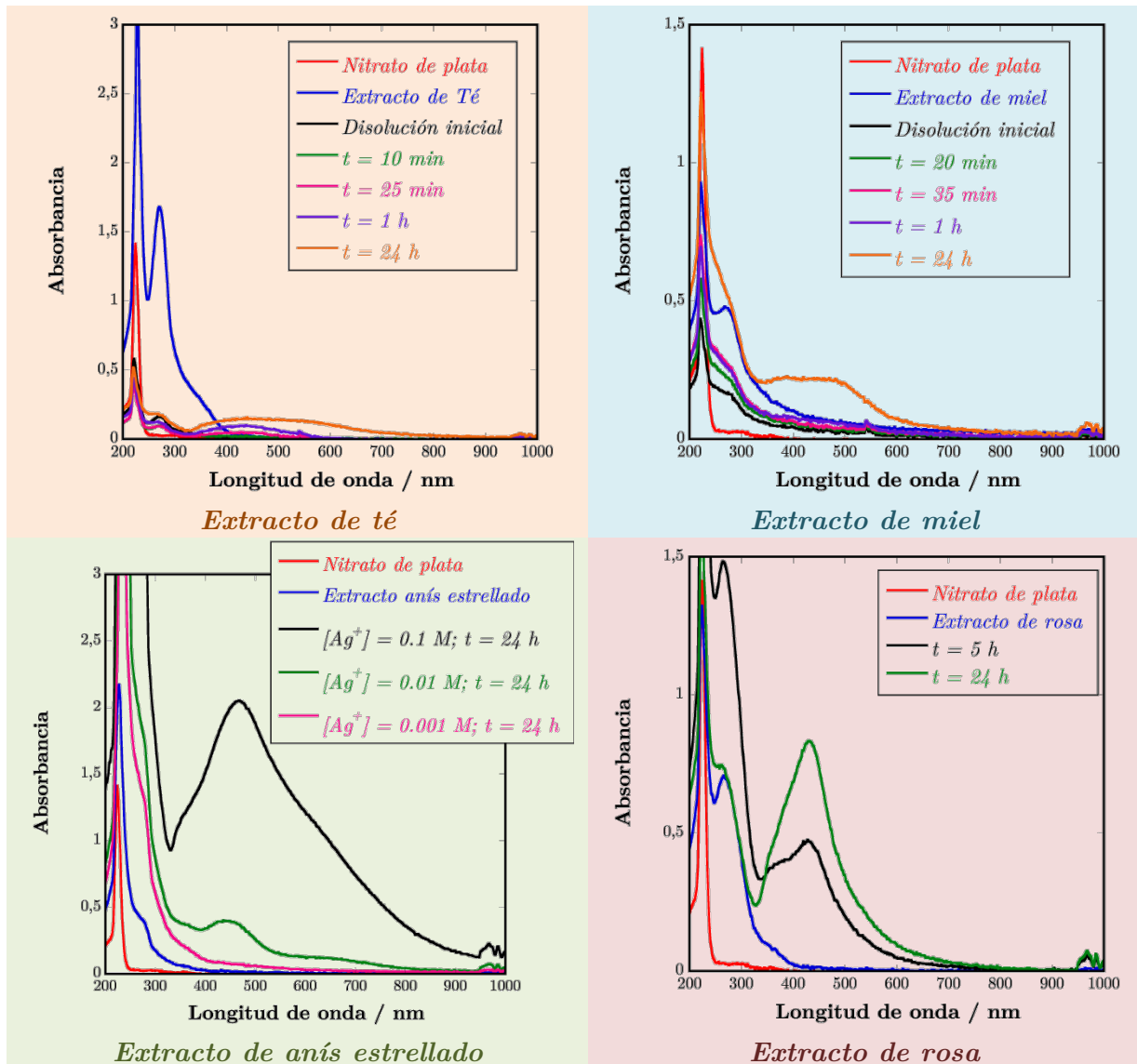
*Figura 3.2* Micrografías TEM para los distintos agentes reductores empleados.



### 3.1 Cuestiones

1. De los 12 principios de la química verde, ¿Cuáles son los que se siguen a lo largo de esta práctica?
  2. *Los métodos de síntesis deben diseñarse para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.*
  3. *Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para las personas como para el medio ambiente.*
  4. *Los productos químicos deben ser diseñados de manera que mantengan su eficacia a la vez que reducen su toxicidad.*
  12. *Se elegirán sustancias y las formas de su uso en los procesos químicos de forma que se minimice el potencial de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.*
- 
2. Dibuja los espectros de UV/visible obtenidos y compara los espectros UV/visible registrados para cada agente reductor. ¿Qué conclusiones puedes extraer de ellos?

*No ha sido posible obtener nanopartículas de plata empleando ajo como agente reductor. En el resto de los experimentos ha sido posible registrar la señal correspondiente a la producción de nanopartículas, pero en todos los casos han sido necesarios tiempos de reacción más elevados que en el caso de la química tradicional. A excepción del extracto de rosa, donde a las 5 h ya fue posible apreciar la señal a aproximadamente 450 nm, en el resto de los experimentos fueron necesarios tiempos de alrededor de 24 horas.*



En el caso del té y la miel, la señal relativa a las nanopartículas es muy ancha sin presentar un máximo claro. Esto quiere decir que no hay un predominio de un cierto tamaño de partícula, sino que hay presencia de muchos tamaños con concentraciones similares por cada tipo de tamaño. En el caso del anís estrellado, también encontramos una distribución ancha de tamaños de partícula, pero en este caso existe un máximo a 465 nm, indicando que hay una predominancia de un cierto tamaño de partícula. Si se analiza el efecto de la rosa como agente reductor, se aprecia la existencia de un máximo más estrecho que en los casos anteriores a 430 nm. Analizando los tamaños observados por TEM, la distribución es mucho más estrecha, dando un máximo en tamaños comprendidos entre 5 y 10 nm. Con el resto de agentes reductores verdes, aunque se apreciaba presencia de nanopartículas de tamaño tan pequeño como 3 - 5 nm, la distribución alcanza tamaños de 40 - 60 nm.

*En lo referente a la cantidad de nanopartículas obtenidas, la comparación es complicada debido a los muy diferentes volúmenes empleados en cada síntesis y al hecho que se desconoce la concentración de extracto. En el caso del anís estrellado, la concentración inicial de cationes de plata es mucho mayor que en el resto de experimentos, por lo que tiene lógica que sea en este ensayo donde la cantidad de nanopartículas generadas sea mayor. En el caso del extracto de la rosa, es importante señalar que el volumen de extracto empleado es de tan sólo 5 ml en 100 ml de disolución. Pese a ser la menor concentración de extracto empleada, es el agente reductor verde que antes ha dado lugar a la formación de nanopartículas. Por otro lado, en el caso del té es donde menor cantidad de nanopartículas se obtienen, pero es importante darse cuenta que el volumen de extracto es de tan solo 1 ml en 21 ml de disolución.*

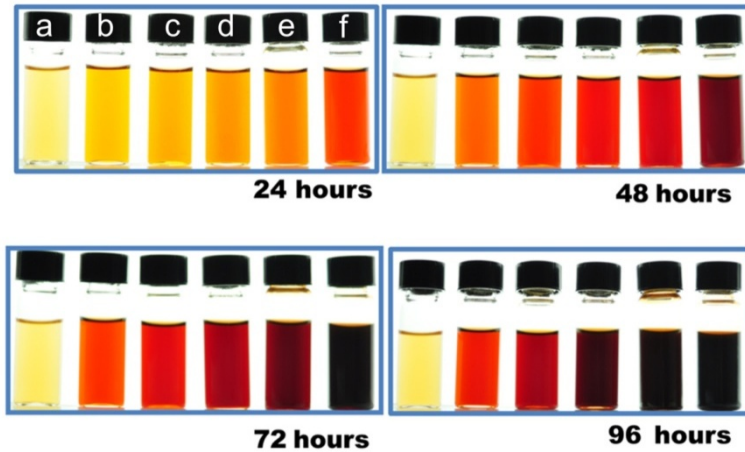
3. Si comparas los espectros UV/visible de las nanopartículas preparadas por química tradicional con las de química verde, ¿qué conclusiones puedes extraer?

*Comparando los resultados obtenidos por química verde con los de los métodos de síntesis tradicionales, en el caso del  $\text{NaBH}_4$  el máximo del espectro se obtiene a menores longitudes de onda (390 nm), pero en el TEM se aprecia que las nanopartículas han acabado asociándose dando lugar a estructuras huecas. En el caso del  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  el tamaño es algo mayor ( $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$ ) comparable al obtenido con el anís estrellado. De hecho las morfologías obtenidas para ambos agentes reductores son muy similares.*

4. ¿Qué especie elegirías como mejor agente reductor verde?

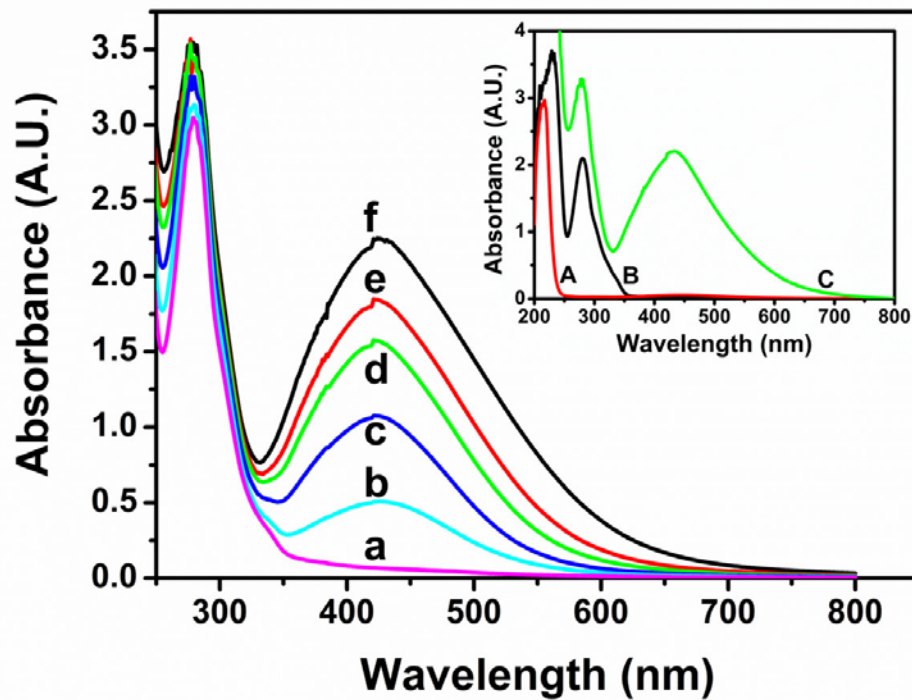
*La respuesta lógica a esta pregunta es: depende. Si se busca nanopartículas con distribución de tamaños estrecha lo lógico sería decantarse por el  $\text{NaBH}_4$ . Pero si dicha distribución no es un factor determinante, se debería evitar el uso de dicho reactivo debido a su peligrosidad y toxicidad. El  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , que es un reactivo mucho más inocuo, permitirá obtener nanopartículas más rápido, pero de un mayor tamaño. Entre los extractos verdes, no hay duda que tanto por la distribución de tamaños como por la “rapidez” de obtención de nanopartículas, el extracto de rosa parece ser el más efectivo.*

5. Un grupo de investigadores ha estudiado el efecto de la concentración de plata en las disoluciones y del tiempo de reacción sobre el crecimiento de nanopartículas de plata. En la siguiente figura se presenta la evolución con el tiempo de una serie de viales en los que se ha añadido a una disolución de nitrato de plata un agente reductor.



La concentración de nitrato de plata es diferente en cada vial: (a) agente reductor puro, (b) 2.5 mM, (c) 5 mM, (d) 7.5 mM, (e) 10 mM, and (f) 15 mM.

Los espectros registrados tras 96 horas para dichas concentraciones se presentan en la siguiente figura:



Comenta los resultados obtenidos por dichos investigadores y extrae una serie de conclusiones a su trabajo.

*Ref.- E. Rodríguez-León y col., "Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (Rumex hymenosepalus extracts)" Nanoscale Research Letters 8 (2013) 318.*

- *Color más intenso de la disolución: A mayor tiempo de reacción, mayor concentración de nanopartículas. El cambio en el color es debido de los plasmones superficiales de la nanopartícula.*
- *Intensidad de la señal en el espectro UV/visible: A mayor concentración de nitrato de plata, mayor cantidad de nanopartículas por unidad de volumen se obtienen. Las curvas presentan un pico pronunciado alrededor de 425 nm, el valor esperado para la resonancia de los plasmones de las nanopartículas de plata.*



# Práctica 4. Adsorción de arsénico mediante nanopartículas de óxido de hierro

---

## *Apartado A Preparación de la solución de As*

1. Se facilita una disolución preparada a partir de 50 mg de  $As_2O_3$  en 250 ml de NaOH (5 M). Después enrasada hasta 500 ml con  $H_2SO_4$  (2.5 M). **Calcula su concentración en ppm (mg/l).** ➔ 100 ppm de óxido de arsénico(III) o 200 ppm de As
2. La muestra de As debe estar lo más diluida posible, por lo que a partir de la disolución anterior que se facilita, se debe preparar otra cuya concentración en As sea de 3500 ppb ( $\mu\text{g/l}$ ) en un volumen de 250 ml. Antes de preparar la nueva disolución de As, debes enseñar tus cálculos al profesor. ➔ 11.6 ml

$$\begin{aligned} [As^{+3}]_{inicial} &= \frac{0.050 \text{ g } As_2O_3}{0.500 \text{ l}} \frac{1 \text{ mol } As_2O_3}{197.84 \text{ g } As_2O_3} \frac{2 \text{ mol } As^{+3}}{1 \text{ mol } As_2O_3} = 0.001 \text{ M en } As^{+3} \\ [As^{+3}]_{3500ppb} &= \frac{0.0035 \text{ g } As^{+3}}{1 \text{ l}} \frac{1 \text{ mol } As}{74.9216 \text{ g } As} = 0.0000467 \text{ M en } As^{+3} \\ 0.001 \text{ M} \cdot V &= 0.0000467 \text{ M} \Rightarrow V = 0.0467 \text{ l} \xrightarrow{250 \text{ ml}} V = 0.0116 \text{ l} \end{aligned}$$

## 4.1 Cuestiones

1. Compara las concentraciones de As de los tubos de ensayo 1, 3 y 8.

*El vial 1 (control) presentará la mayor concentración de As, seguido por el tubo de ensayo 8 y finalmente el tubo de ensayo 3 presentará la menor concentración.*

2. ¿Cuáles son las similitudes y diferencias entre las nanopartículas del tubo de ensayo 3 y las virutas de Fe del tubo de ensayo 8?

*Considerando las propiedades de las nanopartículas, el área específica será mayor para adsorber mayor cantidad de As.*

3. ¿Cuál ha sido el efecto de las virutas de Fe sobre la solución de As (tubo de ensayo 8)?

*Las virutas habrán permitido recuperar una cierta concentración de As, debido al fenómeno de adsorción.*

4. ¿Cuál ha sido el efecto de las nanopartículas de magnetita sobre la solución de As (tubo de ensayo 3)? ¿Exhiben las virutas de Fe las mismas propiedades que las nanopartículas?

*El principal efecto es que se ha recuperado mucha mayor cantidad de As. Las nanopartículas presentan una relación área superficial/volumen mucho mayor que el material en bulk (virutas) y, por tanto, pueden adsorber mayores cantidades de As.*

5. ¿Cuál es el efecto de la cantidad de nanopartículas añadidas sobre la concentración de As (tubos de ensayo 2, 3 y 4)?

*Se observa una relación proporcional entre la concentración de nanopartículas y la recuperación, es decir, a mayor cantidad de nanopartículas, menor es la concentración de arsénico en la disolución (más As se habrá recuperado).*



6. ¿Cuál es el efecto del tiempo de agitación sobre la concentración de As (tubos de ensayo 5, 6 y 7)?

*En lo referente al tiempo de agitación, la relación con la cantidad de As recuperada también es directamente proporcional. Es importante mencionar que en este tipo de experimentos, hay un tiempo de agitación máximo en el que se produce una saturación de la capacidad de adsorción de As por parte de las nanopartículas. A partir de ese tiempo de saturación no se apreciará una mejora en la recuperación con mayores tiempos.*

7. Explica el efecto de la aplicación del campo magnético sobre los tubos de ensayo 1, 3 y 8. ¿Cuál es la principal diferencia que has observado? ¿Qué propiedad de estos materiales puede producir dicho efecto?

*Ciertas nanopartículas quedan suspendidas en el sobrenadante tras la aplicación del campo magnético, mientras que en el caso de las virutas, el material se puede recuperar mucho más fácilmente. El hecho de que ciertas nanopartículas no hayan sido atraídas por el imán se debe a las fuerzas de dispersión como la estática e interacciones hidrofóbicas/hidrofílicas que tienen un mayor efecto en sistemas coloidales que en materiales masivos.*

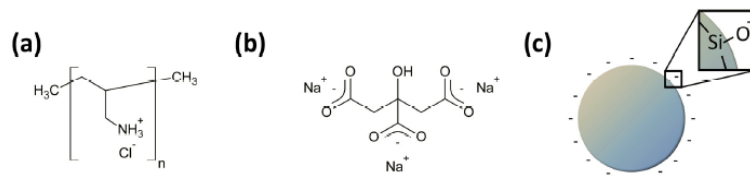


# Práctica 5. Autoensamblaje y nanotecnología con colorantes alimenticios

---

## 5.1 Cuestiones

1. Dibuja las estructuras moleculares de los siguientes compuestos: (a) PAH, (b)  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  y (c) nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

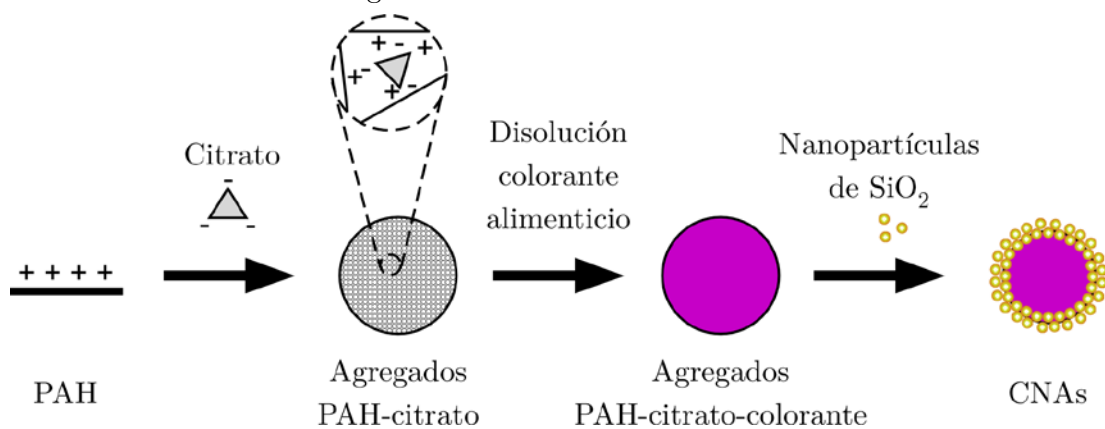


(a) PAH con el grupo amina como grupo positivo, donde  $n$  indica el número de repeticiones de la estructura de dentro de los corchetes ( $n \sim 600$  en nuestro estudio)

(b)  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  con tres grupos negativos.

(c) Esquema de la estructura de una nanopartícula de sílice con múltiples grupos negativos  $\text{SiO}^-$  en su superficie.

2. Explica el proceso de formación de las CNAs y la encapsulación del colorante alimenticio haciendo uso del siguiente mecanismo:



En el primer paso, el grupo citrato que tiene tres cargas negativas, atrae al polímero PAH que está cargado positivamente, uniendo juntas las cadenas de polímero formando agregados PAH-citrato. Dentro de un cierto límite, aumentando el número de moléculas de citrato se puede atraer más moléculas de PAH, dando lugar a agregados mayores. De hecho, variando la concentración de polímero y la relación citrato/polímero, es posible obtener diferentes tamaños de agregados desde unos cientos de nanómetros hasta los micrómetros.

En el siguiente paso, las moléculas de colorante (cargadas negativamente) son atraídas por el PAH cargado positivamente de los agregados, produciendo su encapsulación. Es importante mencionar que la cantidad de colorante que puede ser encapsulado está limitado por la capacidad del agregado. Un exceso de colorante puede colapsar los agregados y dar lugar a una encapsulación incompleta.

Finalmente, al añadir las nanopartículas de sílice, debido a las cargas negativas de la superficie de éstas, se depositan sobre los agregados formando un armazón que protege a los agregados.

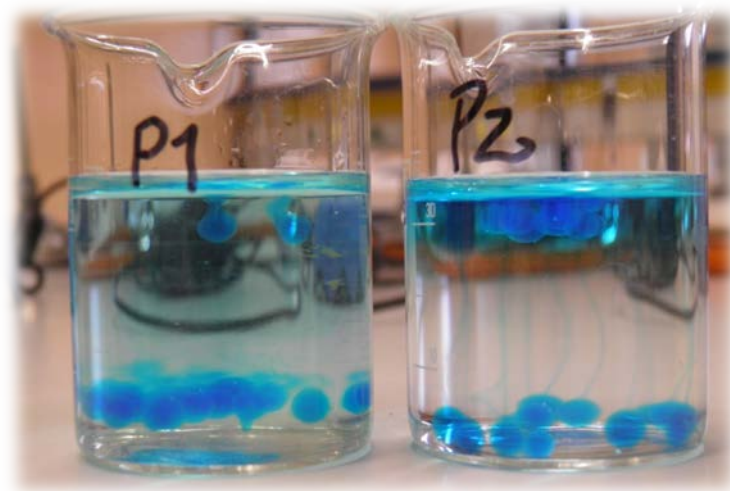
3. Explica el efecto de la adición de vinagre y NaCl en el proceso de liberación del colorante (Apartado B).

La adición de vinagre da lugar a un desensamblaje instantáneo de las CNAs, liberando el colorante, mientras que el NaCl fomenta una liberación mucho más lenta del colorante. En cambio, el colorante se mantiene atrapado en los agregados en la muestra control en la que sólo se ha añadido agua desionizada. Estas diferentes respuestas se producen por la alteración de enlaces no covalentes. La adición de vinagre causa un descenso del pH hasta aproximadamente 3. A este bajo

*pH*, ocurren varios cambios. La carga negativa del grupo citrato es casi completamente perdida y la del colorante se ve afectada en función de los valores de  $pK_a$  de los grupos químicos. La carga de las nanopartículas de  $SiO_2$  también disminuye. Todos estos cambios causan un colapso en la estructura de la cápsula dando lugar a una liberación instantánea del colorante encapsulado. Al añadir NaCl a las cápsulas, la atracción entre el PAH y el resto de los componentes (citrato, colorante y NPs) se va perdiendo siguiendo el fenómeno conocido como “emisión de carga” (charge screening). Este fenómeno se refiere a la reducción de las interacciones electrostáticas alrededor de nanopartículas coloidales cargadas y polímeros (como el PAH) en presencia de iones (en este caso del NaCl). La reducción de las interacciones electrostáticas da lugar al hinchado de las cápsulas (aumento de volumen), permitiendo una lenta liberación del colorante.

4. ¿Qué conclusiones puedes extraer de la comparación de  $P_1$  y  $P_2$  en el Apartado C?

*La presencia del citosan confiere al sistema de un recubrimiento extra que protege en mayor medida las cápsulas preparadas. Debido a este recubrimiento las cápsulas serán mucho más estables y también se vuelven más pesadas, por lo que tienden a ir al fondo de la disolución.*



**Figura 5.3** Efecto de la adición de citosan sobre las microcápsulas de colorante



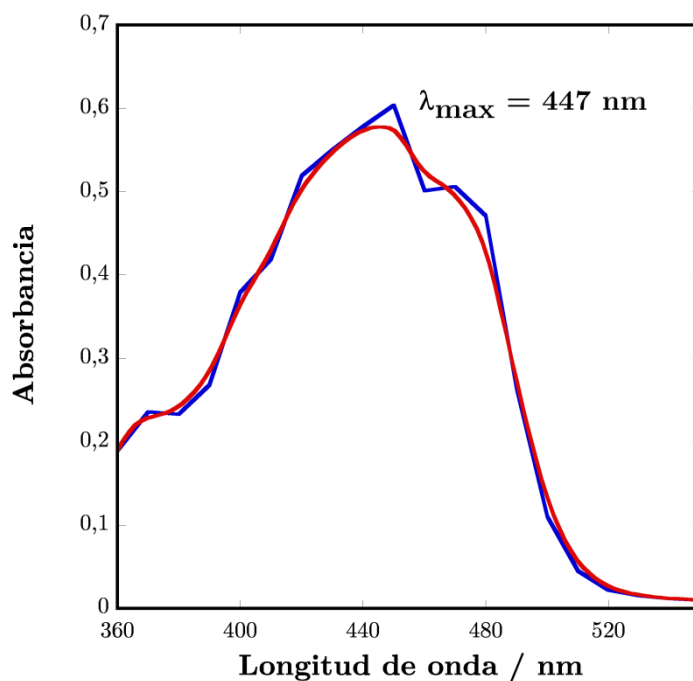
# Práctica 6. Extracción y detección del $\beta$ -caroteno contenido en zanahorias

---

## 6.1 Cuestiones

1. Determinar la longitud de onda del máximo de absorbancia ( $\lambda_{\text{pick}}$ ) para el  $\beta$ -caroteno extraído.

*Al representar los datos registrados en el espectrofotómetro de UV/visible, obtenemos la gráfica representada donde se ha hecho un ajuste a fin de detectar la localización de dicho máximo, que en este experimento se sitúa a 447 nm.*



2. Calcular la longitud de onda teórica ( $\lambda_{\text{teórica}}$ ).

$$\begin{aligned}
 L &= 23.78 \cdot 10^{-10} \text{ nm} \\
 m_e &= 9.10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \\
 h &= 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\
 c &= 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \\
 \Delta E &= \frac{h^2}{8m_e L^2} [(n+1)^2 - n^2] = (2n+1) \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{hc}{\lambda_{\text{teórica}}} \\
 \lambda_{\text{teórica}} &= \frac{8m_e L^2 c}{(2n+1)h} = 8.11 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 811 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

3. Calcular el porcentaje de error según la fórmula:

$$\text{Error} = \frac{\lambda_{\text{teórica}} - \lambda_{\text{pick}}}{\lambda_{\text{teórica}}} 100$$

*Al aplicar la fórmula, el porcentaje de error asciende a 44.95 %. La longitud del sistema de enlaces  $\pi$  conjugados calculada es la mínima que se puede conseguir. Esta longitud ha de ser la mínima ya que se desea hallar la longitud de onda más próxima a la experimental, que es directamente proporcional a la longitud del sistema.*

4. Teniendo en cuenta el error obtenido, ¿se ajusta la aproximación del modelo de partícula en una caja unidimensional al sistema en estudio? ¿por qué?

*La aproximación realizada empleando el sistema de una caja unidimensional no se ajusta bien a la realidad ya que en dicho modelo se supone que el potencial es cero y en la molécula de caroteno sí que existe un cierto potencial (no es nulo). Debido a este hecho el error obtenido es muy elevado.*