

Tesis de Doctorado en Química

Estudio teórico-experimental de nanoestructuras de
carbono/metálicas y su aplicación al desarrollo de
sensores químicos

Yael Nicolás Robein

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 18 de septiembre de 2018 y el 2 de diciembre de 2024, bajo la dirección de la Dra. María Susana Di Nezio, Profesora Asociada, Química Analítica, Departamento de Química-INQUISUR y la Dra. Graciela P. Brizuela, Profesora Asociada Titular Exclusiva del Departamento de Física e Investigadora Principal del CONICET en el IFISUR.

Licenciado en Química, Robein Yael Nicolás



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Subsecretaría de Posgrado

La presente tesis ha sido aprobada el 09/04/2025

mereciendo la calificación de 10 (DIEZ)

AGRADECIMIENTOS

A mis directoras de tesis, la Dra. María Susana Di Nezio y la Dra. Graciela Petra Brizuela, por haberme dado la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación. Por su estímulo constante, su dedicación, consejos y confianza brindados que me permitieron crecer como profesional y desarrollar este trabajo de tesis. Por su cariño y palabras de apoyo.

A la Dra. María Eugenia Centurión y el Dr. Marcelo F. Pistonesi por acompañarme, entenderme y brindarme todo su apoyo a lo largo de estos años. Por su gran ayuda a lo largo del desarrollo de esta tesis.

A los Drs. Alfredo Juan y Rubén E. Ambrusi por su ayuda en varios trabajos de investigación.

A la Dra. Elizete Ventura Do Monte por el recibimiento en la Universidad Federal de Paraíba durante el año 2019.

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva y al CONICET por las becas otorgadas.

A mi novia Virginia, por estar a mi lado en todo momento, por su paciencia y comprensión infinitas. Por la fuerza que me da día a día y por brindarme su amor de manera incondicional.

A las personas que trabajaron conmigo día a día en el laboratorio. Aquellos que iniciaron siendo compañeros y se transformaron en amigos, que hicieron que ir a trabajar sea más placentero: Mariano Trillini, Matías Johansson, Juan Arrué, Federico Vallese, Federico Belén, Caio Vinicius de Lima y Julián Gutiérrez.

Por último y, no por eso menos importantes, mi familia y amigos, que me acompañaron en este camino con cariño y afecto.

RESUMEN

La presencia de metales pesados en el medio ambiente representa una preocupación global debido a su toxicidad, persistencia y acumulación en organismos vivos, siendo muy peligroso su ingesta para la salud humana a muy bajas concentraciones. Por ese motivo, es imprescindible el desarrollo de nuevas herramientas analíticas rápidas, sensibles y específicas que sirva para detectar y monitorear su presencia en diferentes matrices. En ese sentido, la implementación de nanomateriales ha permitido mejorar la sensibilidad y selectividad en las determinaciones a raíz de su elevada área superficial. Por otro lado, complementar con la modelación química computacional permite estudiar las interacciones responsables en las determinaciones, como también la viabilidad de su desarrollo.

En ese sentido, en esta Tesis se plantea el desarrollo de dos tipos de sensores (electroquímico y piezoeléctrico) con alta sensibilidad, selectivos, de fácil uso y bajo costo, modificados con nanomateriales para la determinación de metales pesados en muestras de polen de abeja y aguas naturales. En ambas técnicas aplicadas se optimizaron las variables operacionales para obtener los mejores rendimientos posibles. Luego, para los dos casos, se realiza la comparación de los resultados para la determinación de los metales pesados usando los sensores modificados y sin modificar. A su vez, se emplea modelos teóricos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para la modelación de los nanomateriales usados en cada análisis experimental. Por último, en el caso de la determinación electroquímica de Cd y Pb, se estudia previamente desde el lado teórico el uso de un nanocompuesto híbrido para desarrollar un sensor antes de utilizarlo experimentalmente.

ABSTRACT

The presence of heavy metals in the environment represents a global concern due to their toxicity, persistence and accumulation in living organisms, being very dangerous for human health at very low concentrations. For this reason, it is essential to develop new fast, sensitive and specific analytical tools to detect and monitor their presence in different matrices. In this sense, the implementation of nanomaterials has allowed to improve the sensitivity and selectivity in the determinations due to their high surface area. On the other hand, complementing with computational chemical modeling allows studying the interactions responsible for the determinations, as well as the feasibility of their development.

In this sense, this Thesis proposes the development of two types of sensors (electrochemical and piezoelectric) with high sensitivity, selective, easy to use and low cost, modified with nanomaterials for the determination of heavy metals in samples of bee pollen and natural waters. In both techniques applied, the operational variables were optimized to obtain the best possible performance. Then, for both cases, a comparison of the results for the determination of heavy metals using the modified and unmodified sensors is carried out. In turn, theoretical computational models based on Density Functional Theory (DFT) are used for the modeling of the nanomaterials used in each experimental analysis. Finally, in the case of the electrochemical determination of Cd and Pb, the use of a hybrid nanocomposite is previously studied from the theoretical side to develop a sensor before using it experimentally.

INDICE

CAPÍTULO I

Introducción General

1.1. Introducción	1
1.2. Métodos teóricos	1
1.2.1. Fundamento de la Teoría del Funcional de la Densidad... ..	2
1.2.2. Teorema de Honenberg-Kohn (H-K).....	3
1.2.3. Método de Kohn-Sham (K-S)	4
1.2.4. Aproximación del Funcional de Intercambio y Correlación... ..	5
1.2.4.1. Aproximación de la Densidad Local (LDA)	6
1.2.4.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).....	7
1.2.5. DFT con Corrección de Hubbard	8
1.2.6. Aspectos Fundamentales de la DFT	9
1.2.6.1. Modelo Periódico- Estructuras Cristalinas.....	9
1.2.6.2. Teorema de Bloch.....	10
1.2.6.3. Ecuaciones de K-S en Función de Ondas Planas	11
1.2.7. Códigos Basados en DFT utilizados en esta Tesis.....	11
1.3. Sensores	15
1.3.1. Sensores Electroquímicos.....	16
1.3.1.1. Electrodo Serigrafiado (SPE).....	17
1.3.2. Sensores Piezoeléctricos	19
1.4. Nanomateriales para la Modificación de Sensores	23
1.4.1. Nanopartículas metálicas	23
1.4.1.1. Nanopartículas de plata (AgNps)	26
1.4.1.2. Nanopartículas de Hierro Cero Valente.....	27
1.4.2. Nanomateriales de Carbono... ..	29
1.5. Aplicaciones de Sensores para la Determinación de Metales.....	30
1.6. Referencias.....	32
1.7. Objetivos Generales	42

CAPÍTULO II

Caracterización teórico experimental de Carbon Dots mediante modelado DFT y TDDFT, y espectroscopía RMN, IR y UV-Vis

2.1. Introducción...	44
2.2. Objetivos.....	45
2.3. Experimental...	46
2.3.1. Síntesis de Carbon Dots (Cdots)	46
2.3.2. Purificación de los Cdots.....	46
2.3.2.1. Filtración y Diálisis.....	46
2.3.2.2. Columna Cromatográfica- Cromatografía de Exclusión por Tamaño (CET).....	46
2.3.3. Caracterización de Cdots.....	47
2.3.3.1. Plasmón de Resonancia Superficial (PRS) y Fluorescencia Molecular	48
2.3.3.2. Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM)	48
2.3.4. Caracterización Estructural de los Cdots.....	48
2.3.4.1. Estudio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	48
2.3.4.2. Estudio de Espectroscopia de Infrarrojo	49
2.3.4.3. Caracterización Teórica	49
2.4. Resultados y Discusión.....	50
2.4.1. Estudio Óptico y Dimensional.....	50
2.4.2. Análisis Estructural de los Cdots.....	52
2.4.3. Estudio Teórico de los Cdots.....	63
2.5. Conclusiones Parciales	75
2.6. Referencia...	77

CAPÍTULO III

Análisis teórico de la interacción entre Cdots y nanopartículas de plata

3.1. Introducción...	82
3.2. Objetivos.....	84
3.3. Modelo Teórico...	84
3.4. Resultado y Discusión...	86
3.4.1. Optimización de los Clusters.....	86
3.4.2. Modelado de Ag@Cdots	87
3.4.2.1. Estabilidad y Estructura Geométrica	87

3.4.2.2. Estructura Electrónica y Análisis de Enlace	90
3.5. Conclusiones Parciales.....	100
3.6. Referencia... ..	101

CAPÍTULO IV

Parte A:

Estudio teórico de la adsorción y detección de Cd empleando clusters de Ag_n soportados sobre la superficie de Carbon Dots

4.1. Introducción... ..	106
4.2. Objetivos.....	107
4.3. Modelo Teórico... ..	107
4.4. Resultado y Discusión... ..	112
4.4.1. Adsorción de Cd sobre Ag@Cdots	112
4.4.1.1. Estabilidad y Estructura Geométrica.....	112
4.4.1.2. Estructura Electrónica	118
4.4.1.3. Análisis de Enlace	127
4.4.1.4. Análisis del Comportamiento Químico.....	130
4.5. Conclusiones Parciales	141
4.6. Referencias.....	142

Parte B:

Sensor electroquímico serigrafiado modificado con nanopartículas de plata: herramienta para el control de contaminantes de interés emergente en el polen de abeja

4.7. Introducción... ..	146
4.8. Objetivos.....	147
4.9. Experimental... ..	147
4.9.1. Reactivos y Soluciones.....	147
4.9.2. Preparación de la Muestra de Polen... ..	148
4.9.3. Síntesis y Caracterización de las AgNps.....	148
4.9.4. Modificación y Caracterización del SPE.....	149
4.9.5. Determinación de Cd y Pb Empleando SWASV... ..	150
4.10. Resultados y Discusión... ..	151
4.10.1. Caracterización de las AgNps	151

4.10.1.1. Espectroscopia UV-Vis.....	151
4.10.1.2. Análisis Estructural.....	152
4.10.2. Caracterización del SPE/AgNps.....	152
4.10.2.1. Análisis de la Deposición de AgNps Mediante SEM.....	152
4.10.2.2. Caracterización Electroquímica.....	153
4.10.3. Optimización de los Parámetros en SWASV... ..	154
4.10.4. Estudio Comparativo Entre SPE y SPE/AgNps	157
4.10.5. Parámetros Analíticos	158
4.10.6. Determinación de Pb y Cd en Muestras de Polen.....	159
4.11. Conclusiones Parciales	163
4.12. Referencias	164

CAPÍTULO V

Análisis teórico-experimental de la determinación de As total empleando un sensor QCM-Au modificado con Fe (0) y óxido de grafeno reducido

5.1. Introducción... ..	168
5.2. Objetivos.....	170
5.3. Experimental... ..	170
5.3.1. Reactivos y Soluciones.....	170
5.3.2. Sensor QCM-Au.....	171
5.3.3. Síntesis de nZVI/rGO.....	171
5.3.4. Modificación del Sensor.....	172
5.3.5. Sistema Flow-Batch... ..	173
5.3.6. Procedimiento Flow-Batch... ..	175
5.4. Parámetros de Análisis Computacional... ..	175
5.5. Resultados y Discusión... ..	177
5.5.1. Optimización de las Variables	177
5.5.2. Análisis de Datos	178
5.5.3. Respuesta del sensor QCM-Au/nZVI/rGO	179
5.5.3.1. Características Analíticas	180
5.5.4. Cálculos Teóricos de la Interacción de AsH ₃ con el Sensor QCM-Au/nZVI/rGO	181
5.6. Conclusiones Parciales	185
5.7. Referencias.....	186

CAPÍTULO VI

6.1. Conclusiones Generales	193
-----------------------------------	-----

CAPÍTULO VII

7.1. Publicaciones en revistas científicas	195
7.2. Presentación en reuniones científicas	195
7.3. Estancia en el exterior	196

CAPÍTULO I

Introducción General

1. INTRODUCCIÓN

1.2. MÉTODOS TEÓRICOS

En la actualidad, la investigación en el área de la Química ha evolucionado significativamente a partir del posible complemento entre los análisis experimentales con herramientas de modelado teórico, que surgen a partir de la **Mecánica y Dinámica Molecular** o de la **Mecánica Cuántica** [1-3]. En el caso de la ciencia de superficies, los métodos teóricos tienen la capacidad de explicar el comportamiento del enlace adsorbato-superficie y de obtener datos importantes, tales como sitios preferenciales de adsorción del adsorbato, superficies de energía potencial, frecuencias de vibración, y otras propiedades interesantes [4,5]. Este tipo de análisis permite la predicción y optimización de sistemas complejos antes de su síntesis y realización en el laboratorio.

En el caso de la Mecánica Cuántica, su objetivo es lograr describir las moléculas y/o átomos (sistema) de nuestro interés a partir de obtener información referida a la energía y estructura de la misma. Para conseguirlo se necesita resolver la ecuación de Schrödinger (**Ec. 1**) no relativista e independiente del tiempo,

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Siendo H el hamiltoniano del sistema que contempla la energía cinética de los núcleos y electrones, como también los términos relacionados a la energía potencial a causa de la interacción entre las partículas. E corresponde a la energía del sistema y, por último, Ψ denominada función de onda contiene toda la información accesible referida al sistema.

En la **Ec. 2**, el hamiltoniano puede expresarse como la suma de los operadores de energía cinética (T) y potencial (V). Ellos a su vez, pueden dividirse en operadores de energía cinética de los electrones (T_e) y núcleos (T_N), y operadores de energía potencial de repulsión electrón-electrón (V_{ee}), repulsión núcleo-núcleo (V_{NN}) y, por último, operador de energía potencial dada la atracción electrón-núcleo (V_{Ne}).

$$H = T + V = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (2)$$

Se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer; que considera al movimiento de los núcleos despreciable comparado con el de los electrones, por este motivo éste

puede ser considerado fijo [6,7]. A partir de ello, la energía cinética nuclear es descartada y el potencial energético constante. De esto resulta el hamiltoniano expresado en la **Ec.3**, dependiendo de los términos T_e , V_{Ne} y V_{ee} .

$$H = T + V_{Ne} + V_{ee} \quad (3)$$

Utilizando las unidades atómicas, el hamiltoniano resulta en la **Ec.4.**, y al introducirlo en la expresión de la ecuación de Schrödinger, ésta misma queda reescrita como se puede ver en la **Ec.5**.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_a^N \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

$$H\Psi^{el}(r, R) = E^{el}(R)\Psi^{el}(r, R) \quad (5)$$

Donde $\Psi^{el}(r,R)$ depende principalmente de las coordenadas electrónicas (r) y coordenadas nucleares (R), por lo que existe una $\Psi^{el}(r,R)$ diferente para cada configuración geométrica que pueden adoptar los núcleos. Dada esta circunstancia, la función de onda para una molécula de n electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales por lo que calcular las propiedades de una molécula con varios átomos no es algo sencillo [8]. A su vez, dada la complejidad de describir el término de interacción electrónica de la **Ec.4** por su correlación, es imposible resolver con exactitud la ecuación de Schrodinger sin recurrir a nuevas aproximaciones.

1.2.1. FUNDAMENTO DE LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Dada la dificultad de calcular una función de onda para sistemas de muchos átomos y electrones que interactúan entre sí; se han comenzado a implementar otras teorías. Los cálculos llevados a cabo en esta tesis se realizaron en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). A continuación, se realizará una revisión sobre algunas ideas claves de DFT, describiendo brevemente algunos conceptos y ecuaciones principales.

1.2.2. TEOREMA DE HONENBERG-KOHN (H-K)

Esta metodología se centra principalmente en dos teoremas reportados por Pierre Honenberg y Walter Kohn en el año 1964, y el de Kohn y Lu Sham en 1965 [9,10]. De forma resumida, el primer teorema anuncia que calcular la energía del estado basal (E_0) o alguna otra propiedad de una molécula es posible sin necesidad de conocer la función de onda mencionada anteriormente, sino a partir de su densidad electrónica o funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$. Se define como funcional aquella función que toma otra función y define un número a partir de esa función [11]. En DFT, el funcional y función son los términos de energía y densidad electrónica, respectivamente. Por lo tanto, para calcularse E_0 necesitaríamos conocer la densidad electrónica que describe ese estado, ρ_0 , es decir:

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (6)$$

El uso de la densidad electrónica supone una ventaja, ya que la misma es solo función de tres variables (x,y,z), y la mencionada Ψ necesita de $3n$ variables para resolver un sistema de n electrones.

Por otro lado, el *segundo teorema* de H-K o también conocido como *Teorema variacional de H-K*, indica que el funcional de densidad electrónica que permite encontrar E_0 , se corresponde con el funcional de densidad electrónica verdadero que permite la solución total de Schrödinger. La densidad electrónica puede estar descrita en términos de la función de onda de un solo electrón, $\Psi_i(r)$. A su vez, estas funciones de onda definen a $\rho(r)$ como se muestra en la **Ec.7**; siendo $\Psi_i(r)$ la función de onda para un solo electrón y $\Psi_i^*(r)$ su complejo conjugado, y que se sitúen dentro de la sumatoria como la probabilidad de hallar dicho electrón de la función de onda a una posición r .

$$\rho(r) = 2 \sum_i \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (7)$$

Sin embargo, dicho funcional no fue posible de encontrar hasta que Kohn y Sham idearon una manera de hacerlo.

1.2.3. MÉTODO DE KOHN-SHAM (K-S)

Los teoremas enunciados por Hohenberg y Kohn demostraron que se puede obtener la energía total del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del mismo estado. A pesar de ello, los mismos no explican la manera de cómo obtener dicho funcional.

El método primeramente separa la energía propia de los electrones como términos de energía conocida y energía desconocida.

$$E(n) = E_{Conocida}(n) + E_{No\ Conocida}(n) \quad (8)$$

El término denominado como $E_{Conocida}$ incluye cuatro contribuciones, siendo las mismas las de la energía cinética de los electrones, las debido a las interacciones coulombianas entre ellos y los núcleos, las interacciones coulombianas entre pares de electrones y, por último, las interacciones coulombianas entre pares de núcleos. Con respecto al término de $E_{No\ conocido}$, denominado energía de intercambio-correlación, incluye los efectos que no son considerados en el primero. Kohn y Sham lograron evidenciar que la manera adecuada de encontrar la densidad de electrones puede ser a partir de la resolución de un conjunto de ecuaciones, siendo cada una de ellas correspondiente a un electrón. Este pensamiento condujo a la expresión:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (9)$$

Dentro del corchete de la ecuación se aprecia el término de la energía cinética y 3 tipos de potenciales:

- Potencial externo, $V_{Ext}(r)$.
- Potencial Externo, $V_{xc}(r)$, potencial de intercambio-correlación.
- Potencial de Hartree, $V_H(r)$.

El potencial de Hartree se define:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (10)$$

El mismo describe la repulsión de Coulomb entre el electrón considerado y la densidad total del resto de electrones definida por el sistema. A su vez, incluye la interacción del electrón consigo mismo ya que, él también forma parte de la densidad de electrones total. Este tipo de interacción no tiene sentido desde el punto de vista físico, por lo que esta consideración también se tiene en cuenta en el término V_{xc} con la intención de corregirlo.

A su vez, el término de V_{xc} está definido como la derivada de la energía de intercambio y correlación respecto de la densidad:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (11)$$

La resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham comienza con una estimación inicial de la densidad electrónica. A partir de esta estimación, se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham para obtener las funciones de onda de un solo electrón, $\psi_i(r)$, que luego se utilizan para recalcular la densidad electrónica. Si la densidad recalculada coincide con la estimación inicial, ésta representa la densidad electrónica del estado fundamental y se emplea para calcular la energía total del sistema. En caso contrario, se ajusta la densidad y se repite el procedimiento hasta lograr la coincidencia deseada. Esta manera de resolución se denomina método autoconsistente.

1.2.4. APROXIMACIÓN DEL FUNCIONAL DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN

La **Ec.10** incluye al funcional de intercambio y correlación, el cual es necesario encontrar para poder resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Para ello, se utiliza la aplicación de ciertos métodos de aproximación para encontrarlo. Las aproximaciones frecuentemente empleadas en el área de la física de materia condensada son la Aproximación de la Densidad Local (LDA) y la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA).

1.2.4.1. APROXIMACIÓN DE LA DENSIDAD LOCAL (LDA)

Esta aproximación para encontrar E_{xc} fue propuesta por Hohenberg y Kohn a mediados de la década de 1960, siendo así, la primera aproximación propuesta para el funcional de intercambio y correlación en DFT [9]. La misma asume que la energía de intercambio y correlación se puede hallar si se aproxima localmente la densidad del sistema inhomogéneo con la densidad correspondiente a un gas homogéneo de electrones:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (12)$$

Siendo el término $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ la energía de correlación del gas homogéneo de electrones. Este puede ser expresado como la suma de las energías individuales de intercambio y correlación:

$$\epsilon_{xc}(\rho(r)) = \epsilon_x(\rho(r)) + \epsilon_c(\rho(r)) \quad (13)$$

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (14)$$

La energía de intercambio ($\epsilon_x(\rho(r))$) presente una expresión explícita, mostrada en la **Ec.14**, mientras que la energía de correlación, correspondiente al segundo término, no cuenta con una fórmula exacta. Sin embargo, a partir de cálculos realizados mediante el método de Monte Carlo para el gas homogéneo de electrones, pueden ser parametrizados para ser utilizados en DFT [12]. Aunque la Aproximación de Densidad Local (LDA) pierde precisión en sistemas con alta inhomogeneidad, como aquellos formados por pocas moléculas o átomos, sigue siendo la base fundamental sobre la que se construyen la mayoría de los funcionales de intercambio y correlación utilizados en la actualidad.

1.2.4.2. APROXIMACIÓN DE GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)

Esta aproximación, a diferencia de la anterior, no asume que los efectos de correlación-intercambio son locales, sino que los mismos están afectados por la densidad electrónica en cada punto. Como lo indica el nombre del funcional, se tiene en cuenta tanto la densidad como también la variación de la densidad en forma de gradiente alrededor de cada punto y por lo tanto se trata de una corrección semilocal. La siguiente ecuación muestra este comportamiento.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (15)$$

Al igual que LDA, este funcional está dividido en dos componentes: uno de intercambio y otro de correlación; los cuales son tratados por separado [13]. Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Perdew-Wang 86 (PW86) [14], Becke-Perdew (BP) [11], Lee-Yang-Parr (LYP) [15], Perdew-Wang 91 (PW91) [16], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17], Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) [18] y el funcional híbrido Becke-Lee-Yang-Park (B3LYP) [19].

Los mismos presentan diferencias en lo que respecta a los principios por los cuales son desarrollados. Por ejemplo, el PBE se desarrolla a partir de principios físicos, mientras que otros, como el B3LYP, incorporan parámetros ajustados a partir de datos experimentales [17,19]. En lo que se refiere al funcional GGA, es decir los que presentan efectos de gradientes, suelen conducir a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias, las densidades de carga, y las constantes de red, en comparación con la aproximación LDA. Sin embargo, para ciertas configuraciones estructurales ésta última puede ser más precisa. No obstante, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlaces obtenidas.

1.2.5. DFT CON CORRECCIÓN DE HUBBARD

En el **Capítulo V** se describe el desarrollo de un sensor dopado en su superficie con Nanopartículas de hierro (valencia cero) y Óxido de grafeno reducido, para evaluar su capacidad de adsorción de arsénico en muestras de agua. Los óxidos de metales de transición, como lo son los óxidos de hierro, tienen la presencia de orbitales d y f por lo que no son posibles de caracterizar empleando la metodología computacional DFT, ya que los electrones de este tipo de sistemas están fuertemente correlacionados [20]. Los funcionales estándar de intercambio y correlación, como LDA o GGA, no capturan completamente las interacciones electrón-electrón en estos casos.

Por tal motivo, para considerar esta fuerte interacción, necesitamos diseñar un nuevo funcional que incluya algunas correcciones sobre los funcionales de intercambio y correlación mencionados en la *Sección 1.2.4*. Una de las posibilidades es adicionar un término dependiente de la ocupación del orbital, denominado potencial de Hubbard (U), con el objetivo de tratar directamente la repulsión de Coulomb entre los electrones d y f [21]. Esta mejora es necesaria para subsanar la contribución del campo medio de la interacción en el sitio $d \leftrightarrow d$ (o $f \leftrightarrow f$) a partir de una correlación intra-atómica. Para este tipo de electrones localizados es necesario tomar en cuenta la degeneración del orbital y la interacción de Coulomb expresamente. El hamiltoniano modelo propuesto para los sistemas de este tipo, tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_{m,m'} \sum_{\sigma} t_{ij}^{mm'} \hat{c}_{im\sigma}^+ \hat{c}_{im'\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_i \sum_{m \neq m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,m,m'} \sum_{\sigma} \hat{n}_{im\sigma} \hat{n}_{im'-\sigma} \quad (16)$$

En este contexto, el primer término representa el salto de los electrones entre sitios de la red i y j . Los otros dos términos describen las interacciones entre los electrones que están localizados, describiendo los parámetros U y J la interacción de Coulomb y al intercambio en el sitio, respectivamente. Cabe destacar que el mayor aporte a las propiedades de interés para el tipo de materiales estudiados en esta tesis se debe al parámetro de correlación U . El cálculo de éste considera las interacciones electrostáticas y de intercambio-correlación entre los electrones d (o f) con los de valencia, siendo así el responsable de que los niveles de energía se abran al hacerse los cálculos de densidad de estados y de la estructura de banda [20].

1.2.6. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA DFT

Los cálculos DFT se aplican a arreglos de átomos periódicos en el espacio, donde solo se especifican las posiciones y tipos de átomos dentro de la celda unidad, que es la unidad de repetición en todo el espacio del sólido (red de Bravais) [22]. Luego, a la celda de menor volumen que se encarga de cumplir esta función se la denomina celda primitiva, siendo un ejemplo de ella la celda de Wigner-Seitz. La misma se encuentra determinada para un punto dado de la red de Bravais como el espacio más próximo a ese punto que cualquier otro de la misma red.

Dado que esta red presenta periodicidad, cualquier función periódica, como lo es la densidad electrónica, puede ser modificada a partir de la transformada de Fourier. A su vez, el espacio que define esta transformada suele ser llamado **espacio recíproco**. Análogamente al concepto de red de Bravais en el espacio real, se define el concepto de red recíproca en el espacio recíproco. Por otro lado, la celda primitiva de Wigner-Seitz en el espacio recíproco, es conocida como la **primera zona de Brillouin**.

1.2.6.1. MODELO PERIÓDICO-ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Para calcular la estructura electrónica de materiales sólidos, es esencial desarrollar un modelo que incorpore las diversas interacciones que influyen en las propiedades físicas del sistema. Por otro lado, el realizar modelos con condiciones periódicas resulta considerablemente útil para analizar sólidos cristalinos, ya que permite resolver las ecuaciones de Hartree-Fock o Kohn-Sham solo para los átomos de la celda unidad. Esta celda representa una porción mínima que al repetirse en el espacio logra generar el cristal completo, simplificando el análisis al asumir que la función de onda de una celda no se ve afectada por su traslación a otro punto equivalente. A temperatura de 0 K, los sólidos cristalinos adoptan una estructura perfectamente ordenada y periódica, descrita por una celda unidad que, junto con su base atómica, conforma la red cristalina o red de Bravais (**Figura 1.1**). La misma está descrita por los tres vectores ortogonales a_i de la celda unidad y los números enteros n_1 , n_2 y n_3 , conformando así el operador traslacional, $\hat{T}$:

$$\hat{T} = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (17)$$

Así, cualquier punto o vértice dentro de la celda unidad puede replicarse en base a traslaciones (con n_i entero) sobre los vectores a_i de la celda.

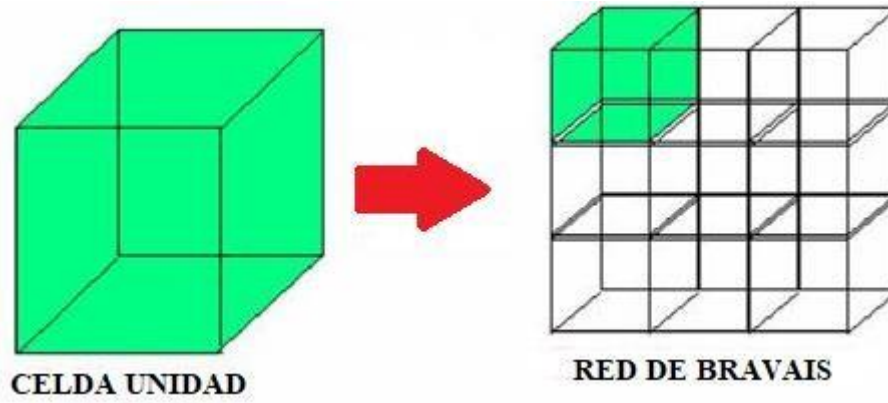


Figura 1.1: Representación de celda unidad y red cristalina.

1.2.6.2. TEOREMA DE BLÖCH

El teorema enuncia que las funciones de onda de un electrón, descritas en la **Ec.18**, contenida dentro de un potencial periódico se puede expresar como el producto de una parte periódica $\mu_{j,\vec{K}}(\vec{r})$, que contiene la periodicidad del potencial (es decir de la red), y una fase $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$:

$$\psi_{j,\vec{K}}(\vec{r}) = \mu_{j,\vec{K}}(\vec{r})e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (18)$$

Donde el subíndice j toma valores enteros y se denomina número de banda. El vector $\vec{K}$ es el vector de onda, encontrándose confinado en la primera zona de Brillouin del espacio recíproco y tomando valores continuos. Luego, a causa que $\mu_{j,\vec{K}}$ tiene la misma periodicidad que la red directa, se puede expresar en función de un conjunto discreto de ondas planas, compuesto con vectores de onda $\vec{G}$ pertenecientes al espacio recíproco. A raíz de ello, las funciones de onda de un electrón descrito por Kohn-Sham (**Ec. 8**) pueden expandirse en una combinación lineal de ondas planas. Es por ello que la utilización de ondas planas constituye una ventaja en lo que se refiere a representar funciones de onda; permitiendo obtener una base completa independiente del tipo de cristal, y tratando a todo el espacio de manera equitativa.

1.2.6.3. ECUACIONES DE K-S EN FUNCIÓN DE ONDAS PLANAS

A pesar de la simplicidad que genera el uso de las ondas planas para la formulación de K-S y la utilización del teorema de Bloch, el resultado no termina siendo exacto. Para lograr esto, se necesita en principio un número infinito de ondas planas. Afortunadamente, el número se puede acortar ya que en la mayoría de los casos las ondas planas más relevante son las de menor energía. Esto suele realizarse utilizando un límite superior para la energía cinética de dichas ondas, definida como Energía de corte (E_{cut}):

$$\frac{1}{2} |\vec{G} + \vec{K}| < E_{cut} \quad (19)$$

Este concepto representa otra de las ventajas de expandir las funciones de onda en una base de ondas planas, y es que la precisión del cálculo puede incrementarse de manera sistemática simplemente incrementando el valor de E_{cut} . Ahora bien, para el caso de los electrones más próximos al núcleo, sus funciones de onda presentan demasiadas oscilaciones necesitando mayor cantidad de ondas planas para poder describirlas de manera correcta. Esta situación exige una mayor energía de corte, lo que genera que los cálculos a realizar sean pesados y poco eficientes. Una manera de abordar este inconveniente es a partir del empleo de la aproximación del pseudopotencial.

1.2.7. CÓDIGOS BASADOS EN DFT UTILIZADOS EN ESTA TESIS

VASP:

En esta tesis se ha empleado el programa VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) con el objetivo de lograr entender las reacciones en los cuales participan los materiales tratados. Este software fue desarrollado por el profesor J. Hafner (Austria) [22]. El mismo utiliza la teoría DFT a sistemas periódicos usando ondas planas y pseudopotenciales, los cuales tienen la finalidad de minimizar la cantidad de ondas planas necesarias para realizar el cálculo. Los pseudopotenciales son potenciales débiles utilizados para aquellos electrones próximos al núcleo, siendo estas ondas computacionalmente no eficientes. A pesar de ello, la mayoría de las propiedades físicas de los materiales estudiados depende de los electrones de valencia, y dado el hecho que los electrones nucleares no sufren prácticamente alteración alguna, puede emplearse la aproximación del pseudopotencial. En este sentido, los más utilizados son los pseudopotenciales ultra suaves (USPP) y el método de Onda Aumentada Proyectada (PAW), siendo este último el empleado para los trabajos presentados.

Para la aproximación del funcional de intercambio y correlación, el programa usa la aproximación del Gradiente Generalizado de Perdew y Wang debido a que permite obtener una buena descripción de las energías de enlace. Para el caso del análisis de las cargas, se usa el método de Bader [28].

Además, VASP tiene la capacidad de resolver las ecuaciones de K-S de manera autoconsistente. El programa contiene algoritmos que emplean un esquema iterativo de diagonalización de matrices, es decir, los mismos se basan en un esquema de minimización residual. De forma más detallada, los algoritmos calculan el estado electrónico fundamental para una geometría dada, calcula sus fuerzas; y a partir de estas, predicen una nueva geometría. Esta secuencia se repite hasta alcanzar el criterio de convergencia, llegándose al mismo cuando la diferencia energética obtenida entre ciclos consecutivos es menor a 10^{-4} eV.

Por otro lado, el método de Monkhorst-Pack se utiliza para realizar el muestreo de los puntos K que permite mapear la parte irreducible de la zona de Brillouin, y de esta manera obtener una integración precisa de las propiedades calculadas.

Con la aplicación de un método autoconsistente, se obtiene la energía mínima del sistema [29]. También es posible obtener las energías de estado moleculares proyectándolas en bases s, p y d.

- Densidad de Estados Total (TDOS): Cantidad de estados electrónicos u orbitales sobre un dado intervalo de energía (Zona de Brillouin). El parámetro es fundamental para entender propiedades electrónicas como la conductividad y la distribución de electrones en sólidos, moléculas o superficies. Matemáticamente, está definido:

$$TDOS(E) = \sum_i \delta(E - E_i) \quad (20)$$

- Densidad de Estados Locales (LDOS): Se refiere a la densidad de estados en una región específica del espacio, generalmente alrededor de un átomo o en una superficie. Ésta brinda información con más detalle que TDOS, ya que permite entender cómo los orbitales se encuentran distribuidos espacialmente siendo clave para estudios de superficies, interfaces, defectos y otras características locales de los materiales. La misma se puede expresar de la siguiente manera:

$$LDOS(E, r) = \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \delta(E - E_i) \quad (21)$$

- Densidad de Estados Proyectas (PDOS): Es la densidad de estados vinculada a un subconjunto específicos de orbitales atómicos, tipos de átomos, o incluso direcciones de enlaces. Esto quiere decir que es posible descomponer la TDOS en contribuciones parciales de los diferentes componentes del sistema, como diferentes átomos o tipos de orbitales (s, p, d, f). El PDOS es importante para analizar la contribución de ciertos átomos o tipos de enlaces en las propiedades electrónicas de un sistema.

$$PDOS_{\alpha}(E) = \sum_i |\langle \phi_{\alpha} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E - E_i) \quad (22)$$

Siendo ϕ_{α} la función de la base proyectada (Por ejemplo, orbital atómico), y Ψ_i la función de onda del sistema.

Por otro lado, el método DDEC6 (*The Density Derived Electrostatic and Chemical, versión 6*) se ha empleado para realizar el análisis de enlace por medio del Solapamiento Poblacional (Overlap Population, OP) con el fin de determinar las cargas atómicas netas y a su vez, el Orden de Enlace (Bonding Order, BO)[30,31]. Las cargas atómicas se optimizan para lograr reproducir simultáneamente los estados químicos atómicos y el potencial electrostático que rodea al material. De la misma manera, estas cargas son importantes para poder cuantificar la transferencia de electrones entre átomos en materiales y también, durante las reacciones químicas. Para el caso de procesos de adsorción, el comparar los valores de las cargas atómicas antes y después de un proceso de este estilo, puede permitir dilucidar si hubo interacción entre los átomos y si es así, conocer todo tipo de información referida a ella.

Por último, la metodología DFT no describe de manera correcta las interacciones del tipo dispersiva. Los pseudopotenciales que se han de utilizar, no presentan un mecanismo que posibilite la descripción de las interacciones de van der Waals (vdW). Grimme propuso un enfoque semiempírico, que consta en añadir una corrección de energía adicional a los cálculos DFT [32]. Éste tiene la forma de una suma de interacciones de pares entre los átomos, en donde cada una está ponderada. Para el caso de uno de los métodos de Grimme (DFT-D2), la corrección está dada por:

$$\hat{H} = -S_6 \sum_{i < j} \frac{C_{ij}^6}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (23)$$

Donde:

- S_6 : Es un factor de escalado dependiente del funcional de DFT utilizado.
- C_6^{ij} : Es el coeficiente de dispersión para el par de átomos i y j , dependiente del tipo de átomo.
- R_{ij} : Es la distancia entre los átomos i y j .
- $f_{\text{damp}}(R_{ij})$: Es una función de amortiguamiento empírica para evitar la sobreestimación de la dispersión a distancias cortas.

ORCA:

Para estudiar la estructura electrónica de los materiales analizados en esta tesis, se empleó el programa computacional ORCA desarrollado por el grupo de Frank Neese en el instituto Max Planck [33]. Este software se destaca como una herramienta poderosa y versátil en el campo de la Química Computacional debido a su amplia gama de funcionalidades y a su capacidad para manejar una variedad de sistemas químicos con precisión. A diferencia de VASP, aquí no se utiliza un conjunto de ondas planas, sino que se emplea un conjunto de bases gaussianas, lo que lo hace más eficiente para cálculos en sistemas moleculares finitos. Además, presenta una amplia variedad de métodos que incluyen los métodos semiempíricos y también DFT. Respecto a los funcionales, existen diferentes cantidades de ellos. En el **Capítulo IV-A** se utilizó el funcional PBE-D2, el cual es una extensión del funcional PBE con inclusión del término D2 (desarrollado por Grimme) para corregir la dispersión en la descripción de interacciones no enlazantes.

Para el caso del set de bases, existe una gran cantidad de opciones para elegir y que son esenciales para representar las funciones de onda de los electrones. En el caso de sistemas químicos con átomos pesados como el Cd, el conjunto de bases LANL2DZ es útil ya que permite simplificar el tratamiento de los electrones internos [34-37]. A su vez, es común para el empleo de bases auxiliares adicionales a las principales para mejorar la precisión en ciertas partes de los cálculos.

Por último, el programa permite obtener una estimación de la distribución de carga electrónica entre los átomos de una molécula o entre un átomo independiente de una molécula. Este tipo de análisis se denomina análisis de Mulliken [38]. Otro de este tipo es el análisis de Löwdin, el cual también proporciona una distribución de la carga, pero con una ortogonalización mejorada de las funciones de base.

El empleo de herramientas teóricas como las descritas en estos ítems permiten realizar un estudio exhaustivo de sensores químicos a base de superficies de carbono y nanoestructuras metálicas para la determinación de metales contaminantes. A continuación, se exponen los conceptos relacionados con el diseño y modificación de estos sensores desarrollados experimentalmente en esta Tesis.

1.3. SENSORES

Los sensores son dispositivos capaces de simplificar el proceso analítico mediante la medición de magnitudes físicas o químicas y transformarlas generalmente en una señal eléctrica. Se puede definir un **sensor químico** como un dispositivo que transforma la información química en una señal analítica útil. Esta información puede ser originada a través de una reacción química del analito o de una propiedad física del sistema investigado [39]. En función de la naturaleza de la magnitud detectada estos sensores químicos se clasifican en electroquímicos, ópticos y piezoeléctricos, entre otros.

Los sensores químicos, están compuestos por un *receptor*, que responde específicamente a una propiedad química o física concreta del analito y un *transductor* que cumple la función de transformar la señal generada en una señal de tipo eléctrica, **Figura 1.2.** La señal eléctrica obtenida aporta información analítica sobre la muestra o sistema que se esté estudiando [40].

En esta Tesis se abordarán sensores químicos: electroquímicos (voltamperométricos) y piezoeléctricos (específicamente el Quartz Crystal Microbalance, QCM).

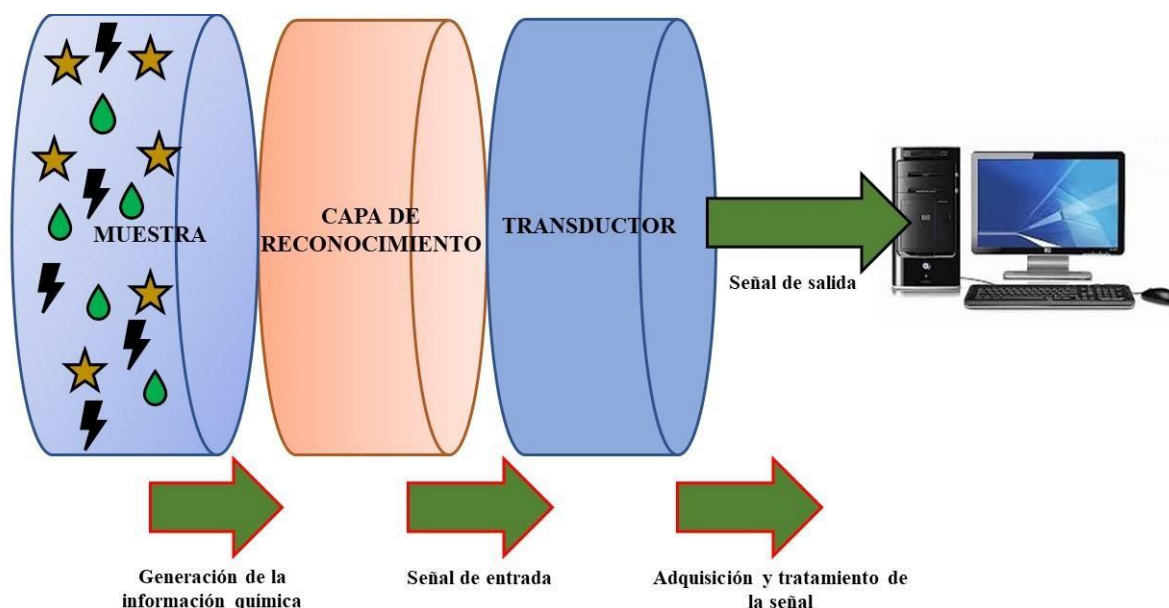


Figura 1.2: Esquema básico de un sensor.

1.3.1. SENSORES ELECTROQUÍMICOS

Los **sensores en el área de electroquímica** han avanzado de manera exponencial debido a su gran sensibilidad, costo relativamente bajo, amplio rango de linealidad, etc. [41]. El elemento transductor del mismo genera una señal eléctrica originada por la interacción electroquímica (transferencia de carga) entre el analito y el receptor [42,43]. Dependiendo del tipo de interacción se pueden clasificar en sensores: potenciométricos, voltamperométricos, conductimétricos, etc.

Los **sensores voltamperométricos** emplean celdas electroquímicas compuestas por tres electrodos (*electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo*) **Figura 1.3**. En el *electrodo de trabajo*, ocurre la reacción de interés que se quiere estudiar, actuando como elemento transductor del sensor. La elección del electrodo de trabajo va a depender de la aplicación específica y de las condiciones experimentales que se necesiten, ya que, la reacción de óxido-reducción que tiene lugar en la superficie del electrodo implica la transferencia de electrones entre una molécula de interés y la superficie del mismo. Actualmente, los electrodos a base de carbono son uno de los más empleados debido a su durabilidad durante largos periodos de tiempo, son relativamente de bajo costo, estables, tienen una amplia ventana de potencial, no suelen generar reacciones secundarias y, por último, tienen la posibilidad de funcionalizarse con otras especies [44]. Los principales electrodos a base de carbono ampliamente utilizados son

los electrodos de pasta de carbono, carbono vítreo, grafeno y carbono serigrafiados [45,46].

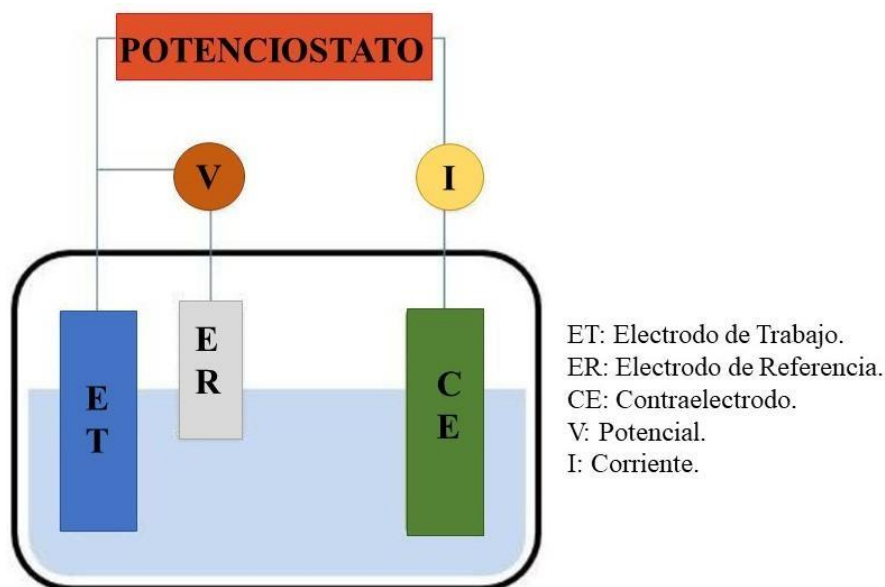


Figura 1.3: Representación de celda voltamperométrica con sus correspondientes electrodos.

Para el desarrollo de esta Tesis, se empleó un electrodo de trabajo de carbono serigrafiado, SPE (Screen Printed Electrode, *siglas en inglés*) como sensor, por ende, conocer su composición, clasificación y características principales es importante.

1.3.1.1. ELECTRODO SERIGRAFIADO (SPE)

En la década de 1990 surgieron los SPE de manera masiva debido a la confiabilidad, reproducibilidad, facilidad de producción, bajo costo y la posibilidad de tener una amplia gama de materiales para su diseño [47]. La fabricación de estos dispositivos requiere un material soporte que debe ser inerte y económico, ya que son electrodos desechables y no reutilizables. Ejemplos de estos materiales pueden ser PVC, cerámicos, policarbonatos, fibra de vidrio, entre otros [48]. Sobre ese soporte se imprime una tinta cuya composición puede ser carbono, plata, oro, platino, óxido de bismuto, níquel, paladio, cobre, entre otros [47-51].

La tinta de carbono se suele utilizar debido a su bajo costo y fácil manipulación [52]. Generalmente, el grafito es el componente principal de la tinta de carbono, en donde dependiendo de su tipo y tamaño pueden afectar fuertemente la capacidad de transferencia de electrones [47]. A su vez, luego de la aparición de otros nanomateriales de carbono

como grafeno, nanotubos de carbono (CNT, *siglas en inglés*), nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), etc., también pudieron ser considerados como tintas de impresión dada su alta movilidad intrínseca de corriente, gran robustez mecánica y flexibilidad. Comúnmente, estas tintas se pueden encontrar complementadas para aumentar la conductividad eléctrica [53].

En la **Figura 1.4** se observa un diseño general y simplificado de cómo se fabrican los electrodos serigráficos. Actualmente, existen gran variedad de diseños de SPE en base al ámbito de aplicación. Por ejemplo, para lograr mejorar la capacidad de detección, es posible encontrar SPE impresos con más de un electrodo de trabajo (pero compartiendo el mismo electrodo auxiliar y de referencia). Esto permite que se pueda detectar de manera simultánea más de un analito.

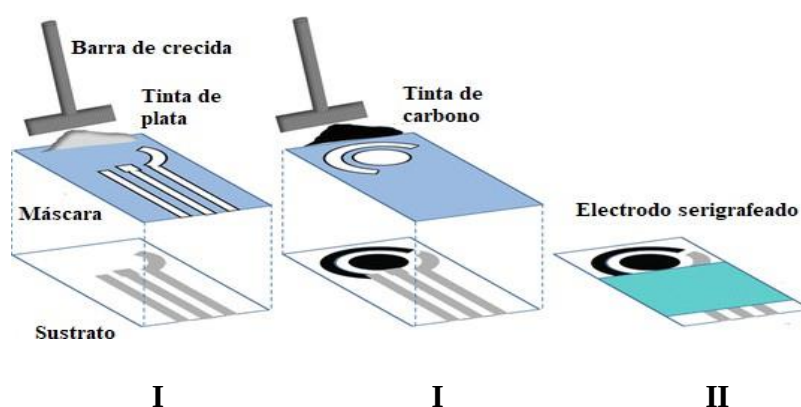


Figura 1.4: Preparación típica de electrodo serigráfico con tinta de carbono.

En la Tabla 1.1, se pueden apreciar algunas de las opciones de electrodos serigráficos que existen con sus correspondientes características y aplicaciones.

<i>Tipo SPE</i>	<i>Características</i>	<i>Muestra/Analito</i>	<i>Ref</i>
<i>Electrodo Serigrafiado de grafito (GSPE)</i>	▪ SWV ▪ LOD: 0,08 μM ▪ Rango: 0,33-29,13 μM	orina/meclizina	[54]
<i>Electrodo Serigrafiado de carbono con AuNps (Au-SPE)</i>	▪ DPV ▪ LOD: 0,19 pM ▪ Rango: 0,01-1 [nM]	Aire/mercurio	[55]
<i>Electrodo Serigrafiado Magnético (MSPE)</i>	▪ DPV ▪ LOD: 13 nM ▪ Rango: 0,05-10 μM	cerdo/ractopamina	[56]
<i>Electrodo Serigrafiado de Carbono con MWCNT-COOH (SPCE MWCNT-COOH)</i>	▪ SWV ▪ LOD: 0,16 μM ▪ Rango: 1-800 μM	Vino/sulfito	[57]

Tabla 1.1: Aplicaciones de electrodos serigrafiados.

1.3.2. SENSORES PIEZOELÉCTRICOS

El fenómeno eléctrico de la piezoelectricidad fue descubierto por los hermanos Curie en el siglo XIX [58-60]. Una de las primeras instrumentaciones que aplicaron materiales piezoeléctricos estuvo orientada a aplicaciones marinas y militares. Por ejemplo, en la década de 1920 se usaron para diseñar sonares. Algunas décadas después fue implementado para las industrias [61]. Con el paso del tiempo, el uso de los mismos aumentó de forma exponencial debido al fácil manejo y su alto nivel de confiabilidad, encontrándose hoy en día en aplicaciones como la medicina, la industria aeroespacial, la industria del automóvil y hasta los teléfonos celulares.

Los sensores piezoeléctricos están compuestos de materiales no conductores cristalinos, como la turmalina, el cuarzo (piezoeléctrico natural), la sal de Rochelle, el

titanato de bario (piezoeléctrico sintético), el titanato de zirconio y plomo (PZT), el fluoruro de polivinilideno (componente cerámico), etc. Cuando se produce una variación en la estructura cristalina del piezoeléctrico debido a una tensión o fuerza mecánica, se genera un momento dipolar, y a causa de ello, un voltaje (efecto piezoeléctrico directo) [60]. Cuando el fenómeno ocurre en sentido opuesto, es decir, por aplicación de un campo eléctrico se produce una deformación sobre el material generando un efecto piezoeléctrico inverso. Aquellos materiales que presentan efecto piezoeléctrico directo, se caracterizan por su aplicación como sensores, mientras que los de piezoeléctrico inverso, como actuadores [62,63].

Es posible explicar el efecto piezoeléctrico considerando una celda unitaria del cristal, ya que ésta representa la mínima porción del material con el cual puede definirse cada una de sus características físico-químicas [64]. Los materiales piezoeléctricos, ante la ausencia de una tensión mecánica, presentan una carga formal igual a cero en el centro de masa de la celda debido a que la disposición y el tipo de carga que la conforman se anulan. En la **Figura 1.5**, se representa un ejemplo de una celda unidad imaginaria en dos dimensiones. Ante la presencia de un stress mecánico, el centro de carga de la parte positiva como negativa deja de coincidir, generando un dipolo, el cual produce una descarga eléctrica proporcional al estrés aplicado [64].

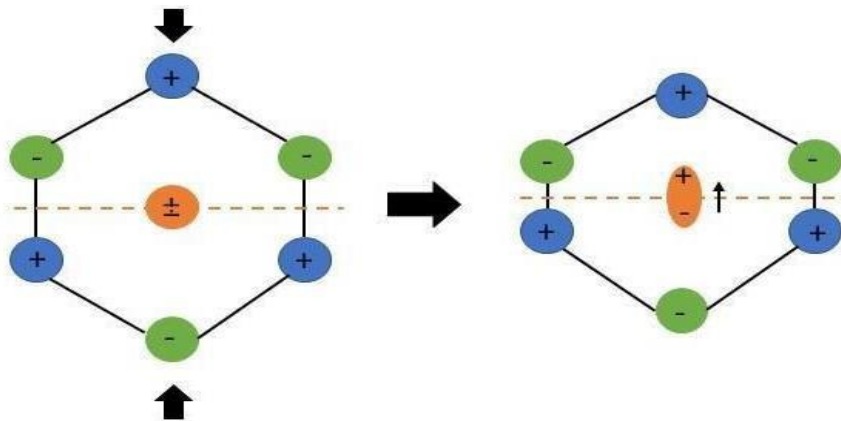


Figura 1.5: Generación de una descarga eléctrica en un material piezoeléctrico a causa de un stress mecánico.

El material piezoeléctrico presenta una distribución de sus cargas dispuestas aleatoriamente que no permite generar electricidad. Al aplicar un campo eléctrico intenso, se produce un reordenamiento de sus cargas. Una vez removido el campo eléctrico las

cargas quedan libres y cuando se ejerce una presión o deformación se vuelven a ordenar generando la carga eléctrica deseada, ver **Figura 1.6**.



Figura 1.6: Ordenamiento de las cargas de un material piezoeléctrico.

En Química, el empleo de los **sensores piezoeléctricos** se destaca por su versatilidad, bajo costo, elevada sensibilidad y gran aplicabilidad a una amplia variedad de especies químicas (en diferente estado de agregación) a determinar [65-67]. Su funcionamiento se basa en la microgravimetría, es decir, en detectar pequeños cambios de masa adsorbida sobre la superficie de los mismos. Esos cambios de masa producidos sobre el recubrimiento presente en la fase detectora (o de reconocimiento) del sensor, producen cambios en la frecuencia de resonancia del cristal. Dicha frecuencia de resonancia depende de tres características principales del cristal: el espesor del piezoeléctrico, el recubrimiento de la fase detectora y las propiedades viscoelástica del cristal [68]. Dichos cambios másicos pueden ser convertidos en señales eléctricas mediante la utilización de transductores piezoeléctricos.

Estos sensores son una herramienta de alta utilidad para determinaciones analíticas de diferente índole, permitiendo el control y monitoreo de diferentes sistemas y el desarrollo de soluciones efectivas en el ámbito de la ingeniería ambiental, alimenticia, farmacéutica, entre otras [69].

Estos materiales pueden poseer diferentes modos de vibración. En base a esto, se pueden clasificar en:

- **Microbalanza de Cristal de Cuarzo- (QCM)**

Los sensores QCM se fabrican agregando, sobre un cristal piezoeléctrico de cuarzo, electrodos metálicos (oro, plata, platino) en donde ocurre la estimulación y sensado. Al aplicarle un potencial eléctrico externo al material piezoeléctrico, genera tensiones mecánicas, y cuando este potencial es oscilante, se induce una onda acústica oscilante que se propaga a través del cristal [70,71]. Estos cristales presentan una frecuencia de resonancia (f), la cual depende tanto de sus propiedades físicas (espesor, corte, etc) como de las propiedades del medio adyacente. Presentan alta sensibilidad a las variaciones de masa en su superficie, desde los miligramos hasta los picogramos, siendo atractivos para la determinación de concentraciones trazas de analitos. Los cambios de frecuencia de resonancia son directamente proporcionales a la cantidad de materia depositada sobre él, ver ecuación de Sauerbrey, **Ec.24.** [72].

$$\Delta f = k_s \Delta m \quad (24)$$

Siendo Δf el cambio de frecuencia de resonancia, k_s una constante del cristal de cuarzo y Δm el cambio de masa.

- **Sensores de Onda Acústica Superficial-SAW (Siglas en inglés)**

Los sensores SAW se utilizan para la detección de compuestos gaseosos de interés a partir del cambio de masa. Éstos emplean una membrana selectiva (colocada sobre un piezoeléctrico) a la especie química a determinar, de tal manera que ésta se absorba produciendo un cambio físico en las propiedades de las membranas. Las propiedades físicas que producen la respuesta del sensor son la densidad de masa y la constante de elasticidad de la membrana. Estos cambios alteran las ondas acústicas del cristal piezoeléctrico debido a la compresión del mismo, generando así un potencial eléctrico a la cantidad absorbida; o viceversa [73].

1.4. NANOMATERIALES PARA LA MODIFICACIÓN DE SENSORES

En la *Sección 1.3* se presentaron los componentes de un sensor químico y la función de ellas. En ese sentido, la eficiencia de los sensores está determinada por los dos componentes funcionales de todo sensor, además del tiempo de respuesta de detección, la relación señal/ruido (S/N), la selectividad hacia los analitos a detectar, y los límites de detección que se pueden obtener [39]. Por este motivo, desde hace tiempo se ha buscado mejorar tanto la etapa de reconocimiento de la especie química de interés, el aumento de la sensibilidad, el proceso de transducción, y a su vez, mantener costos bajos. En ese sentido, la adición de las nanopartículas (Nps) ha tomado un rol muy importante en lo que refiere a la mejora de la capacidad de detección de los sensores, logrando detectar concentraciones de especies químicas extremadamente bajas.

En forma resumida, las Nps son nanoestructuras que tienen un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm, haciendo que presente las mismas una elevada área superficial. Esta característica les ha permitido grandes avances dada las cualidades únicas que presentan respecto a materiales “bulk”, como por ejemplo las propiedades relacionadas a las características ópticas, mecánicas, de electricidad, biológicas y catalíticas, entre otras [74]. Esto ha permitido emplearlas en aplicaciones, vinculadas a la biotecnología, medioambiente, alimentación, medicina y agricultura. Las nanoestructuras presentan diferentes formas, tamaños y composición, encontrándose como ejemplo: puntos cuánticos, nanopartículas (metálicas, magnéticas y de carbono), clusters, nanocristales, nanohilos, etc. Esta gran variedad ha permitido a muchos investigadores utilizarlas, dada su fácil accesibilidad y potencial aplicación [75]. Es por ello que vastos sectores de la nanotecnología se han centrado en mejorar la síntesis, caracterización, exploración y búsqueda de las posibles aplicaciones de estos nanomateriales.

1.4.1. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Las Nps metálicas, presentan propiedades únicas como lo son gran área superficial, elevada actividad catalítica y buena capacidad de transferencia de masa, haciéndolas muy útil para construir modernos y útiles dispositivos de detección, como por ejemplo sensores electroquímicos y biosensores. Estas características le permiten aumentar su sensibilidad y selectividad, logrando alcanzar límites de detección menores [76-78].

Entre las nanopartículas metálicas se destacan las de oro, plata, cobre, hierro y platino. Los registros más antiguos de este tipo de nanopartículas datan de varios siglos

antes de Cristo (XIV y XIII a.C). En Egipto y Mesopotamia las usaban para colorear vidrio y cerámica. En el siglo IV, los romanos emplearon este tipo de nanopartículas en la elaboración de la copa de Licurgo, la cual fue elaborada a base de bronce y decorada con vidrio coloreado. Debido a que la copa contenía una aleación de nanopartícula de plata (70%) y oro (30%), presentaba propiedades ópticas que les permitía dispersar la luz de color verde y transmitir la roja, **Figura 1.7** [79,80]. En lo que respecta al ámbito científico, recién en 1857 Michael Faraday describió el primer reporte científico referido a la síntesis de una solución coloidal de oro que tenía la capacidad de dispersar la luz [81].

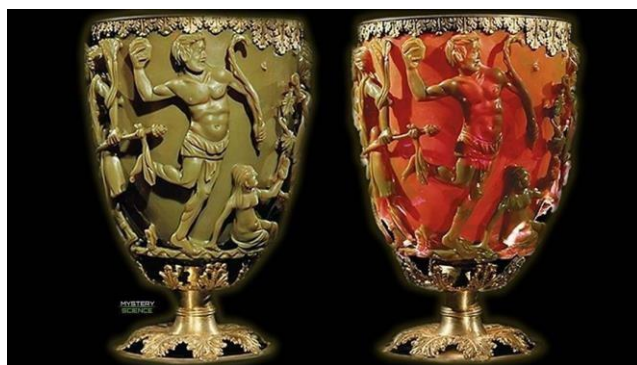


Figura 1.7: Copa de licurgo.

Las propiedades mencionadas al comienzo de esta sección dependen en gran medida de la vía de síntesis con la cual se obtengan las nanopartículas metálicas. Por ello, es importante controlar esta etapa con el fin de obtener la forma, tamaño y composición química deseadas [82]. Con respecto a este tema, a diferencia de otros nanomateriales, las nanopartículas metálicas presentan la ventaja de poder obtenerse a partir de diferentes procedimientos y ser modificadas químicamente de manera sencilla. A continuación, se muestran los principales métodos de síntesis con sus ventajas y desventajas, clasificándose en forma general como métodos físicos (Top-down) o métodos químicos (Bottom-up), Tabla 1.2.

<i>Métodos de síntesis</i>	<i>Nombre</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
<i>Top-down</i>	Molienda mecánica	Refinamiento de la microestructura de los materiales de partida hasta el régimen de nanoescala	Dificultad en obtener nanopartículas menores a 10nm. Posibilidad de contaminación
	Condensación de Gas inerte	Sin presencia de impurezas	Costoso
<i>Bottom-Up</i>	Sol-Gel	Control del crecimiento de Nps, por ende, del tamaño	Tiempo de fabricación largo
	Redox	Proceso rápido	Se pierde parte del material
	Proceso Hidrotermal	Mantiene un buen control sobre su composición	Costoso y sin control del proceso de crecimiento
	Co-precipitación	Los métodos le ayudan a tener mayor control	Fácilmente contaminable
	Poliol	Obtención de partículas finas	Temperaturas altas y tener mucho conocimiento de los reactivos usados

Tabla 1.2: Características de los métodos de síntesis Top-Down y Bottom-Up.

De manera general, los métodos de síntesis denominados como *Top-Down* (de arriba hacia abajo) son aquellos que obtienen los nanomateriales a partir de la reducción del tamaño de un material. Por otro lado, los *Bottom-Up* (de abajo hacia arriba) se basan en la unión de átomos o moléculas hasta formar las nanopartículas [82].

A su vez, el mecanismo general de reacción para la obtención de las nanopartículas metálicas consta de tres etapas: reducción, nucleación y crecimiento (**Figura 1.8**). Las variables concentración de reactivos, temperatura y pH son muy importantes para controlar el tamaño y forma de las nanopartículas que se quieren sintetizar, ya que influyen en la velocidad con la cual se lleva a cabo la reacción [83,84].

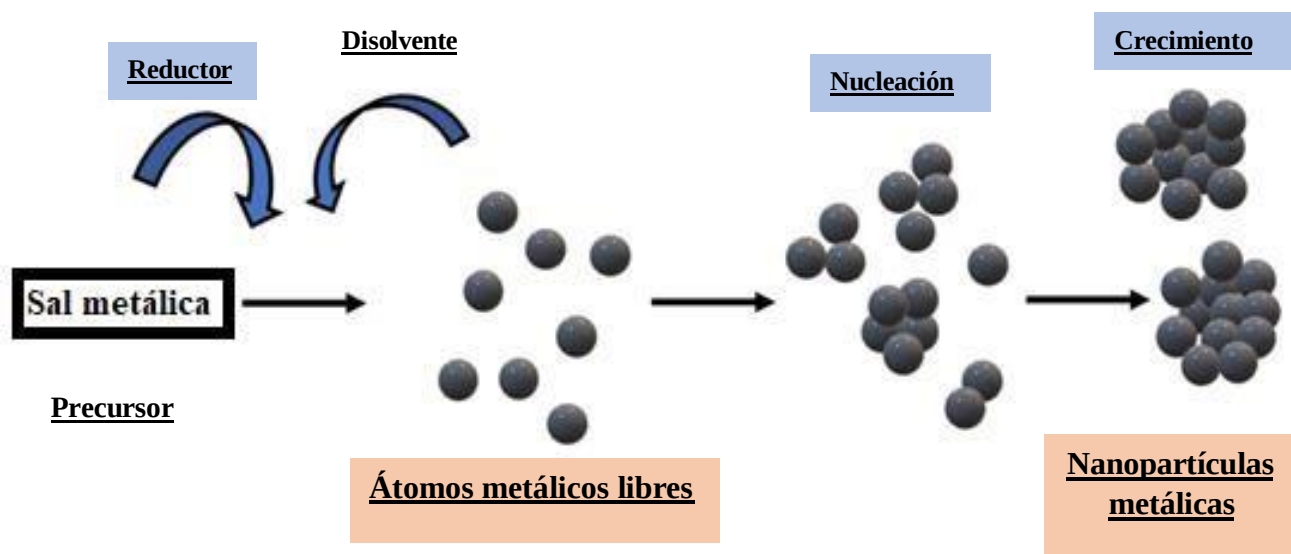


Figura 1.8: Representación del mecanismo de síntesis de Nps.

1.4.1.1. NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNps)

Dentro de las nanopartículas metálicas que han sido ampliamente investigadas, se encuentran las de plata. Éstas presentan interesantes propiedades biológicas, ópticas, electrónicas y catalíticas y, a causa de ellas, se emplean como agentes microbianos en la industria energética y en sensores electroquímicos y ópticos [85-87]. Por ejemplo, para el caso de sensores espectrométricos, la ventaja en la utilización de las AgNps radica en la eficiencia y sensibilidad que pueden presentar para la detección de metales [88-90]. Luego, al igual que otras nanopartículas metálicas, las AgNps han demostrado ser muy útiles para sensores electroquímicos, debido a que pueden mejorar el rendimiento de los mismos a causa de la disminución del sobrepotencial del agente reductor u oxidante [91].

Respecto a la síntesis, las AgNps se pueden obtener por los dos métodos descritos en la Tabla 1.2 de la Sección 1.4.1., aunque se suele encontrar en la bibliografía que los métodos químicos se emplean con mayor frecuencia. La reducción química suele ser una de las más elegidas para obtener AgNps [92]. Esta consiste en obtener suspensiones coloidales de Ag en diferentes medios (acuoso u orgánico), usando distintos medios reductores (NaBH_4 , KBH_4 , citrato de sodio, glucosa, etc.), estabilizantes (ligandos, polímeros o surfactantes cargados) y precursores (AgNO_3 , AgCl). Indistintamente de los reactivos usados, el proceso se centra en que los cationes Ag^+ (de la sal) se reducen, ganando un electrón para convertirse en Ag metálico (Ag^0) [87,92].

El control de las condiciones experimentales influye en la etapa de nucleación, en donde se puede controlar el tamaño, la distribución y las formas de las nanopartículas. Es así que, las AgNps pueden presentar formas esféricas, prismáticas, triangulares, cúbicas, octaédricas, alargadas, entre otras [93-95]. Luego, la etapa de crecimiento o aglomeración se optimiza a partir de los parámetros experimentales como precursor, concentración, pH, temperatura y agente reductor elegido [92,93].

1.4.1.2. NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CERO VALENTE

Desde hace unos años, los nanomateriales de hierro con características magnéticas han tomado un rol importante debido al amplio rango de aplicaciones que pueden presentar. Al conjunto de este tipo de nanopartículas se lo denota con el término “nanoiron” (FeNps), e involucra a las nanoestructuras con hierro metálico (o valencia cero) y a las superparamagnéticas de óxido de hierro [96,97].

Las nanopartículas de Hierro con Valencia Cero (nZVI), presentan una estructura “core-shell” compuesta de un núcleo de hierro metálico y la superficie de óxido de hierro, ver **Figura 1.9** [97]. El núcleo de Fe (0) de estas nanopartículas actúa con un carácter reductor, mientras que la membrana recubierta de óxidos permite la sorción de especies mediante interacciones electrostáticas y formación de complejos superficiales, permitiendo simultáneamente el paso de electrones provenientes del núcleo metálico [98,99].

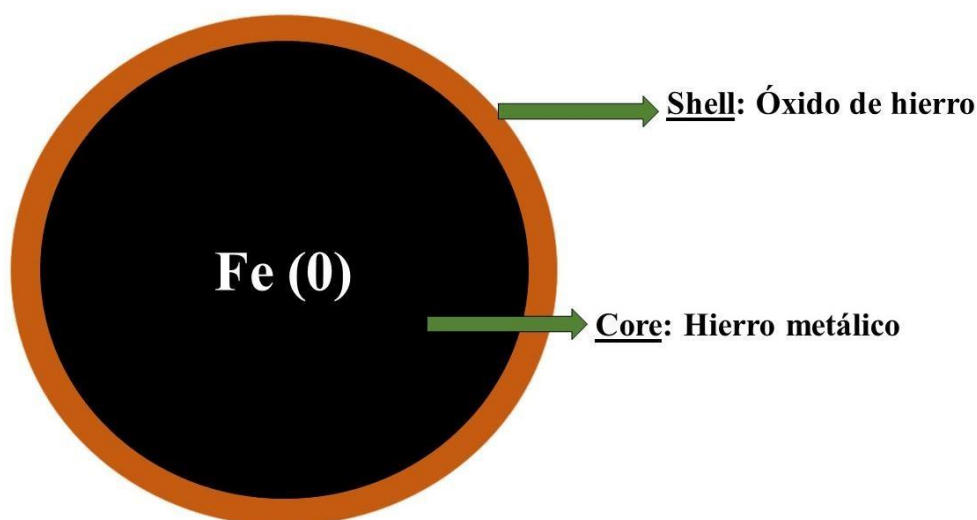


Figura 1.9: Estructura de las nanopartículas de hierro metálico (nZVI).

En lo que se refiere a sus características estructurales, las nZVI presentan un tamaño menor a 100 nm y una elevada área superficial, hasta 1000 veces superior a las especies de mayor tamaño de este tipo [97]. Diferentes métodos físicos y químicos se emplean para la síntesis de nZVI, donde las principales técnicas incluyen la reducción química acuosa. Dependiendo de la vía de síntesis y los modelos de conservación, estas nanopartículas pueden presentar diferentes características estructurales en lo que se refiere a tamaño y estructura, así como también a los grupos oxigenados superficiales [100]. Por ejemplo, las nZVI obtenidas empleando un reductor fuerte como NaBH_4 presentan una forma esférica, mientras que, si se lleva a cabo con H_2 adquieren una forma angular [101,102].

Debido a su alta relación superficie/volumen y a su tamaño nano, las nZVI han podido emplearse desde hace tiempo en una gran cantidad de aplicaciones. Sus características le permiten anclarse o interaccionar con una gran cantidad de moléculas o iones específicos, permitiéndoles desarrollar metodologías de diagnósticos y terapéuticas, y emplearse en tareas de remediación ambiental [98]. Respecto a este tema, estas nanopartículas son ampliamente usadas para la eliminación de contaminantes orgánicos o metales pesados, a causa de su gran reactividad [103,104].

Por otro lado, de forma contradictoria la elevada reactividad y alta energía superficial termina reduciendo la eficiencia de las nZVI, ya que reaccionan fácilmente con el oxígeno acelerando su envejecimiento afectando sus aplicaciones [96]. Asimismo, las interacciones de van der Waals e interacciones eléctricas y magnéticas hacen probable la formación de aglomerados, lo cual genera la reducción de manera notoria de su área superficial. Por este motivo, es común encontrar que estos nanomateriales sean sometidos a modificaciones estructurales para mejorar su estabilidad [105].

En el **Capítulo V**, se pondrá en evidencia aspectos como su bajo costo de síntesis, su no toxicidad, su alta compatibilidad medioambiental. Estas características hacen que las nZVI sean prometedoras especies químicas en el desarrollo de **sensores piezoeléctricos** para análisis de contaminantes en agua.

1.4.2. NANOMATERIALES DE CARBONO

Las nanopartículas de carbono están conformadas por nanoestructuras a base principalmente de carbono. Este tipo de nanomateriales tienen como ventaja su fácil obtención, su bajo costo y la variedad de estructuras con la que se pueden encontrar, ya que pueden formar diferentes tipos de alótropos presentando hibridación sp^2 y sp^3 [106]. Ejemplo de esto pueden ser el grafito, grafeno, nanotubos de carbono (CNTs, *sigla en inglés*) y fullereno. Todos ellos presentan hibridación sp^2 , mientras que el diamante sp^3 . Estos nanomateriales presentan diferentes propiedades, dependiendo en gran medida de sus dimensiones (Tabla 1.3). En la tabla se representan los cuatro grupos existentes, donde se puede observar la manera en que se encuentran distribuidos los electrones.

<i>Dimensión</i>	<i>Definición</i>	<i>Ejemplos</i>
<i>0 D</i>	< 100nm en las tres dimensiones	Fullerenos, Cdots
<i>1D</i>	<100nm en dos dimensiones	Nanotubos, nanofibras
<i>2D</i>	<100nm en una sola dimensión	Nanolaminas, grafeno
<i>3D</i>	No presenta dimensión <100nm	Policristales, láminas de grafeno apiladas

Tabla 1.3: Nanoestructuras de carbono según su confinamiento en las tres dimensiones.

Ciertas características como su elevada conductividad, alta resistencia mecánica y gran área superficial les permite ser utilizadas en el campo de la medicina, almacenamiento de energía, circuitos de electrónica avanzada, entre otros [107]. En los **Capítulos II, IV y V** se detalla la síntesis, características, ventajas y aplicaciones de los Carbon Dots (Cdots) y del grafeno.

De forma resumida, los Cdots fueron descubiertos en el año 2004 por *Daodi y col.* [108]. Estas nanoestructuras presentan un tamaño promedio de 10nm, siendo posible encontrar distintas estructuras morfológicas. Los Cdots pueden considerarse una nanoestructura núcleo-capa, en donde su núcleo es de carbono y la capa está formada por grupos funcionales [109]. La capa externa le permite a los Cdots presentar cierta

solubilidad, además de la capacidad para su funcionalización, aumentando así las aplicaciones.

Con respecto al grafeno, se resalta la capacidad de ser más fuerte que el diamante y tener mayor conductividad que el cobre [110]. Este material presenta una monocapa de carbonos unidos a lo largo de una lámina con una conformación hexagonal y una hibridación de los carbonos sp^2 . En lo que refiere a su estructura, de la misma manera que los Cdots, actualmente no existe un modelo exacto de su composición. A su vez, el grafeno en estado oxidado se puede presentar como óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) [111]. Los cuales, dependiendo de su estructura, pueden presentar algunas propiedades, como: gran conductividad eléctrica y térmica, flexibilidad intrínseca, alta movilidad de carga, capacidad de transporte de electrones, gran superficie específica, etc [112]. Las propiedades ventajosas de estos materiales como las mencionadas anteriormente y siendo el carbono una fuente ilimitada en la naturaleza, conlleva a que estos nanomateriales de carbono sean prometedoras para su empleo en el desarrollo de sensores.

1.5. APLICACIONES DE SENSORES PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES

La detección de los metales pesados ha sido una prioridad desde hace un tiempo debido a la problemática que puede generar en la salud humana, a pesar de que los mismos se encuentren en muy bajas concentraciones. En general, los métodos tradicionales para cuantificar estos contaminantes incluyen la Espectrometría de Emisión Atómica/Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), Espectrometría de Masa/Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) y la Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS). Aunque estas técnicas analíticas son muy sensibles y pueden determinar selectivamente las concentraciones de los diferentes iones metálicos, presentan la desventaja de que la preparación de la muestra es tediosa, se necesitan procedimientos de preconcentración, se requiere de especialistas, y además los instrumentos son costosos.

En la *Sección 1.3* se explicó cómo un sensor químico puede utilizarse para detectar una especie química de interés a partir de la transformación de una propiedad física del sistema en estudio en una señal eléctrica medible. Los sensores han demostrado ser una herramienta muy prometedora para la localización de los metales pesados, ya que es posible la detección de los mismos a partir de diferentes técnicas analíticas (ópticas,

electroquímicas, gravimétricas, etc), además de la posibilidad de miniaturizarlos. Además, la modificación de la superficie del sensor con agregado de diferentes nanomateriales (metálicas, con base de carbono, etc.) permite aumentar la sensibilidad y/o selectividad en la determinación.

Desde hace unas décadas, las cantidades de estos contaminantes en el ambiente han crecido de manera desmedida a causa de fenómenos naturales (meteorización y erupciones volcánicas, entre otras), pero en mayor medida debido a los procesos industriales [113]. Entre los metales liberados al entorno ambiental a causa de la acción del hombre se pueden mencionar cadmio, plomo y arsénico [113]. En el caso del cadmio, este metal se encuentra en el ambiente acumulado en rocas sedimentarias y en fosfatos marinos. Sin embargo, las principales fuentes que producen la liberación de cadmio al aire, agua o suelo, es la producción de aleaciones, pigmentos, baterías y también, debido a la combustión de combustibles fósiles e incineración de basura [114]. Respecto al plomo, el mismo se encuentra en pequeñas cantidades en la corteza terrestre, por lo que la contribución de mayor relevancia se debe al sector industrial, siendo la quema de combustibles fósiles, la minería, el uso en sectores agrícolas, la producción de baterías y la fabricación de municiones, las principales fuentes [115]. Por último, el arsénico es un metaloide que se encuentra prácticamente en todas las matrices medioambientales, siendo sus principales formas como especies inorgánicas (As (III) y As(V)). El arsénico llega al ambiente a través de las erupciones volcánicas y la erosión del suelo desde el punto de vista natural, y por diversos productos que lo contienen, como herbicidas, plaguicidas, fungicidas, conservantes de madera, por la propia acción del hombre [116].

Estas sustancias tóxicas pueden ingresar al cuerpo humano, principalmente a través del consumo de alimentos contaminados, como productos agrícolas que han absorbido metales pesados del suelo, o a través del agua de consumo que ha estado en contacto con fuentes contaminadas. Dado el alcance y la gravedad de la exposición a estos metales, se hace imprescindible contar con herramientas eficaces para su detección y monitoreo. Por ello, los sensores químicos, particularmente aquellos modificados con nanopartículas, adquieren una importancia crucial.

1.6. REFERENCIAS

1. Olimpia L., Martínez González, Camilo J., Entre mecánica cuántica y estructuras químicas: ¿a qué refiere la química cuántica?, *Scientiæ studia*, 2012, 10(4), 649-670.
2. Kose A., Fellah M.F., Hydrogen adsorption, desorption, sensor and storage properties of Cu doped / decorated boron nitride nanocone materials: A density functional theory and molecular dynamic study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 79, 1086-1099.
3. Singh S., Goswamy J.K., Sapra G., Sharma P., Sensitivity and selectivity analysis of toxic gases NO₂, SO₂, O₃, Cl₂, (CH₃)₂NH, CH₃NH₂, NH₃, HCl, CH₂CHCl and ClO₂ on GO sheet platform for environmental sustainability: A DFT Prediction, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 347, 113899.
4. Cortés-Arriagada D., Villegas-Escobar N., A DFT analysis of the adsorption of nitrogen oxides on Fe-doped graphene, and the electric field induced desorption, *Applied Surface Science*, 2017, 420, 446-455.
5. Chen Q., Xu S., Liu Q., Masliyah J., Xu Z., QCM-D study of nanoparticle interactions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 233, 94-114.
6. Gomez-Herran A., Simulaciones de Primeros Principios de la Adsorción/Disociación de Hidrógeno en Nanoaleaciones de Paladio, Director: M.J. Lopez Santodomingo, Tesis de grado, Facultad de ciencias, Universidad de Valladolid, España, 2020.
7. Yin X., Zhang Y., Liu Q., Gilbert A., Liu F., Gao C., Zhang S., Ridley M.K., Liu Y., Position-specific and clumped isotope equilibria in propane: Ab initio calculations beyond the harmonic and Born-Oppenheimer approximations, *Chemical Geology*, 2024, 657, 122107.
8. Ambrusi R.E., Procesos de formación de nanoestructuras metálicas con aplicación tecnológica, Director: García S.G., Tesis de posdoctorado, Departamento de ingeniería química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, 2015.
9. Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review B*, 1964, 136, 864-871.
10. Gayanath W. F., Chapter 6 - Generalized Kohn–Sham Density Functional Theory via Effective Action Formalism, *Handbook of Metal Physics*, Elsevier, 2008, 4, 131-156.
11. Fatima, Liao Y., Tolba S.A., Ruiz Pestana L.A., Xia W., Chapter One - Electronic structure and density functional theory, *Fundamentals of Multiscale Modeling of Structural Materials*, Elsevier, 2023, 3-35.

12. Perdew J.P., Wang Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*,1992,45,13244-13249.
13. Wilson P.J., Bradley T.J., Tozer D.J., Hybrid exchange-correlation functional determined from thermochemical data and ab initio potentials, *The chemical of journal physics*,2001,115(20),9233-9242.
14. Perdew J.P., Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Physic. Rev. B.*,1986,33,8822-8824.
15. Lee C., Yang W., Parr R.G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density, *Physical Review B*,1988,37,785-789.
16. Langlet J., Bergès J., Reinhardt P., An interesting property of the Perdew–Wang 91 density functional, *Chemical Physics Letters*,2004,396(1-3),10-15.
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple,*Physical Review Letters*,1996,77(18),3865-3868.
18. Hammer B., Hansen L.B., Nørskov J.K., Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Physical Review B*,1999,59(11),7413-7421.
19. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chemical Physics Letters*,2004,393(1-3),51-57.
20. Sirajuddeen M.M.S., Sundareswari M., Mohamed I.R., Elavarasi S.B., Lone I.N., Teli N.A., Rahmathulla S.S., Hussain M.S., A DFT+U study to report magnetic phase transition, electronic properties and half metallic ferromagnetism in palladium oxide using Hubbard method, *Materials Chemistry and Physics*,2020,241,122263.
21. Harun K., Salleh N.A., Deghfel B., Yaakob M.K., Mohamad A.A., DFT + U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review, *Results in Physics*,2020,16,102829.
22. Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, 6th Edition, John Wiley & Sons, Inc.,1986, New York,10-12.
23. Sun G., Kürti J., Rajczy P., Kertesz M., Hafner J., Kresse G., Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*,2003,624(1-3),37-45.
24. Kresse G., Hafner J., *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals, *Physical Review B*,1993,48(17),13115-13118.

25. Kresse G., Hafner J., *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Physical Review B*,1994,49(20),14251-14269.
26. Kresse G., Furthmuller J., Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set, *Computational Materials Science*,1996,6,15-50.
27. Kresse G., Furthmuller J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*,1996,54(16),11169-11186.
28. Tang W., Sanville E., Henkelman G., A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *Journal of Physics: Condensed Matter*,2009,21,084204.
29. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli B.M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Corso D.A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio R.A. Jr, Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.V., Otero de la Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S., Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *J. Phys Condens Matter.*,2017,29(46),465901.
30. Mayer I., Salvador P., Overlap populations, bond orders and valences for ‘fuzzy’ atoms, *Chemical Physics Letters*,2004,383(3-4),368-375.
31. Magnuson M., Mattesini M., Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory, *Thin Solid Films*,2017,621,108-130.
32. Grimme S., Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction,*Journal of Computational Chemistry*,2006,27(15),1787-1799.
33. Neese F., Software update: the ORCA program system, version 4.0, *Wires Computational Molecular Science*,2018,8(1), e1327.
34. Schaefer H.F., ed., *Methods of Electronic Structure Theory, III*, Springer Science+Business Media, Llc, n.d.
35. Hay P.J., Wadt W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *The Journal of Chemical Physics*,1985,82(1),270-283.

36. Hay P.J., Wadt W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1), 299-310.
37. Wadt W.R., Hay P.J., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(1), 284-298.
38. Mulliken R.S., Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions, *The Journal of Chemical Physics*, 1955, 23(10), 1833-1840.
39. Hulanicki A., Glab S., Ingman F., Chemical sensors: definitions and classification, *Pure and Applied Chemistry*, 1991, 63(9), 1247-1250.
40. Ristic L., *Sensor technology and devices*, ed. I. Artech House, 1994, Norwood.
41. Baranwal J., Barse B., Gatto G., Broncova G., Kumar A., *Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review*, *Chemosensors*, 2022, 10(9), 363.
42. Sivaranjane R., Kumar P.S., Saravanan R., Govarthan M., *Electrochemical sensing system for the analysis of emerging contaminants in aquatic environment: A review*, *Chemosphere*, 2022, 294, 133779.
43. Hassan M.H., Khan R., Andreescu S., *Advances in electrochemical detection methods for measuring contaminants of emerging concerns*, *Electrochemical Sciences Advances*, 2021, 2(6)1-27.
44. Jiwanti P. K., Sultana S., Wicaksono W. P., Einaga Y., *Metal modified carbon-based electrode for CO₂ electrochemical reduction: A review*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 898, 115634.
45. Tyszczyk-Rotko K., Bęzkowska I., *Nafion covered lead film electrode for the voltammetric determination of caffeine in beverage samples and pharmaceutical formulations*, *Food Chemistry*, 2015, 172, 24-29.
46. Redivo L., Stredanský M., De Angelis E., Navarini L., Resmini M., Švorc Ľ., *Bare carbon electrodes as simple and efficient sensors for the quantification of caffeine in commercial beverages*, *Royal Society Open Science*, 2018, 5(5), 172146.
47. Liang G., He Z., Zhen J., Tian H., Ai L., Pan L., Gong W., *Development of the screen-printed electrodes: A mini review on the application for pesticide detection*, *Environmental Technology & Innovation*, 2022, 28, 102922.
48. Domínguez Renedo O., Alonso-Lomillo M.A., Arcos Martínez M.J., *Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications*, *Talanta*, 2007, 73(2), 202-219.

49. Agrisuelas J., Cuenca A., García J., Vicente F., Changes of Motional Resistance during the Electrochemical Deposition and the Anodic Dissolution of Copper in Diluted Sulphuric Solutions,ECS meeting Abstracts,2017.
50. Pungjunun K., Chaiyo S., Jantrahong I., Nantaphol S., Siangproh W., Chailapakul O., Anodic stripping voltammetric determination of total arsenic using a gold nanoparticle-modified boron-doped diamond electrode on a paper-based device, *Microchimica Acta*,2018,185(324),1-8.
51. Jadav J.K., Umrana V.V., Rathod K.J., Golakiya B.A., Development of silver/carbon screen-printed electrode for rapid determination of vitamin C from fruit juices, *LWT*,2018,88,152-158.
52. Serrano N., Alberich A., Díaz-Cruz J.M., Ariño C., Esteban M., Coating methods, modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*,2013,46,15-29.
53. Pérez-Ràfols C., Serrano N., Díaz-Cruz J.M., Ariño C., Esteban M., Simultaneous determination of Tl(I) and In(III) using a voltammetric sensor array, *Sensors and Actuators B: Chemical*,2017,245,18-24.
54. Khorshed A.A., Khairy M., Banks C.E., Voltammetric determination of meclizine antihistamine drug utilizing graphite screen-printed electrodes in physiological medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 824,39-44.
55. Frigoli M., Caldara M., Royakkers J., Lowdon J.W., Cleij T.J., Diliën H., Eersels K., van Grinsven B., Gold screen-printed electrodes coupled with molecularly imprinted conjugated polymers for ultrasensitive detection of streptomycin in milk, *Microchemical Journal*,2024,200,110433.
56. Poo-arporn Y., Pakapongpan S., Chanlek N., Poo-arporn R.P., The development of disposable electrochemical sensor based on Fe₃O₄-doped reduced graphene oxide modified magnetic screen-printed electrode for ractopamine determination in pork sample, *Sensors and Actuators B: Chemical*,2019,284,164-171.
57. Cazzotti Lozer T.,Miranda Prezilius A.C.,Fernandes Souza dos Santos G.,de França Schaffel I.,Rosa T.R.,de Queiroz Ferreira R.,Development of a portable electroanalytical methodology for determination of sulfite in wine using screen-printed carbon electrodes modified with carbon nanotubes, *Journal of Food Composition and Analysis*,2023,116(3),105052.
58. Wu Y., Ma Y., Zheng H., Ramakrishna S., Piezoelectric materials for flexible and wearable electronics: A review, *Materials & Design*,2021,211,110164.

59. Gagnepain J.J., Resonators, Detectors, and Piezoelectrics, Ed.: Peter W. Hawkes, Advances in Electronics and Electron Physics, Academic Press,1990,77,83-137.
60. Gripp J.A.B, Rade D.A., Vibration and noise control using shunted piezoelectric transducers: A review, Mechanical Systems and Signal Processing,2018,112,359-383.
61. Uchino K., The development of piezoelectric materials and the new perspective, Ed.: Kenji Uchino, Woodhead Publishing, Advanced Piezoelectric Materials,2010,1-85.
62. Li J., Huang H., Morita T., Stepping piezoelectric actuators with large working stroke for nano-positioning systems: A review, Sensors and Actuators A: Physical,2019,292,39-51.
63. Wang L., Chen W., Liu J., Deng J., Liu J., A review of recent studies on non-resonant piezoelectric actuators, Mechanical Systems and Signal Processing,2019,133,106254.
64. Mishra S., Unnikrishnan L., Nayak S.K., Mohanty S., Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review, Macromolecular Materials and Engineering, 2018,1800463,1-25.
65. Rossi S., Rubio Scola I., Bourges G., Šarauskis E., Karayel D., Improving the seed detection accuracy of piezoelectric impact sensors for precision seeders. Part II: Evaluation of different plate materials, Computers and Electronics in Agriculture,2023,215,108448.
66. Karaseva N., Ermolaeva T., Mizaikoff B., Piezoelectric sensors using molecularly imprinted nanospheres for the detection of antibiotics, Sensors and Actuators B: Chemical,2016,225,199-208.
67. Skládal P., Piezoelectric biosensors, TrAC Trends in Analytical Chemistry,2016,79,127-133.
68. Buck R., Lindner E., Kutner W., Inzelt G. Piezoelectric chemical sensors (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 2004,76 (6), 1139-1160.
69. Hlavay J., Guilbault G.G., Applications of the piezoelectric crystal detector in analytical chemistry, Analytical Chemistry,1977,49(13),1890-1898.
70. Lucklum R., Hauptmann P., Acoustic microsensors—the challenge behind microgravimetry, Anal. Bioanal. Chemist.,2006,384,667-682.
71. Fauzi F., Rianjanu A., Santoso I., Triyana K., Gas and humidity sensing with quartz crystal microbalance (QCM) coated with graphene-based materials – A mini review, Sensors and Actuators A: Physical,2021,330,112837.
72. Sauerbrey G.Z., Use of oscillating quartz crystals for weighing thin layers and for microweighing, Phys.,1959,155,206-222.

73. Vignolo M.F., Sensores químicos de película delgada, Director: Duhalde S.M., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 2005.
74. El-Kady M.M., Ansari I., Arora C., Rai N., Soni S., Verma D.K., Singh P., El Din Mahmoud A., Nanomaterials: A comprehensive review of applications, toxicity, impact, and fate to environment, *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 370, 121046.
75. Kumari S., Sarkar L., A Review on Nanoparticles: Structure, Classification, Synthesis & Applications, *Journal of Scientific Research*, 2021, 65(8), 42-46.
76. Liu X., Yao Y., Ying Y., Ping J., Recent advances in nanomaterial-enabled screen-printed electrochemical sensors for heavy metal detection, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 115, 187-202.
77. Xu X., Yang S., Wang Y., Qian K., Nanomaterial-based sensors and strategies for heavy metal ion detection, *Green Analytical Chemistry*, 2022, 2, 100020.
78. Malathi S., Pakrudheen I., Kalkura S.N., Webster T.J., Balasubramanian S., Disposable biosensors based on metal nanoparticles, *Sensors International*, 2022, 3, 100169.
79. Schaming D., Remita H., Nanotechnology: from the ancient time to nowadays, *Foundations of Chemistry*, 2015, 17, 187-205.
80. Leonhardt U., Optical metamaterials: Invisibility cup, *Nature Photonics*, 2007, 1(4), 207-208.
81. Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., Danquah M.K., Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations, *Journal of Nanotechnology*, 2018, 9, 1050-1074.
82. Abid N., Khan A.M., Shujait S., Chaudhary K., Ikram M., Imran M., Haider J., Khan M., Khan Q., Maqbool M., Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 300, 102597.
83. Aragaw T.A., Bogale F.M., Aragaw B.A., Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: A review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2021, 25(8), 101280.
84. Qiu W.Y., Wang K., Wang Y.Y., Ding Z.C., Wu L.X., Cai W.D., Yan J.K., pH dependent green synthesis of gold nanoparticles by completely C6-carboxylated curdian under high temperature and various pH conditions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 106, 498-506.

85. Yakoh A., RattanaratP., Siangproh W., Chailapakul O., Simple and selective paper-based colorimetric sensor for determination of chloride ion in environmental samples using label-free silver nanoprisms, *Talanta*,2018,178,134-140.
86. Pulit-Prociak J., Banach M., Silver nanoparticles – a material of the future...?,*Open Chemistry*,2016,14(1),76-91.
87. El-Nour K.M.M., Eftaiha A., Al-Warthan A., Ammar R.A.A., Synthesis and applications of silver nanoparticles, *Arabian Journal of Chemistry*,2010,3(3),135-140.
88. Kim H.N., Ren W.X., Kim J.S., Yoon J., Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions,*Chemical Society Reviews*,2012,41(8),3210-3244.
89. Nolan E.M., Lippard S.J.,Tools and Tactics for the Optical Detection of Mercuric Ion, *Chem. Rev.* 2008, 108(9), 3443–3480.
90. Oliveira E., Núñez C., Santos H.M., Fernández-Lodeiro J., Fernández-Lodeiro A., Capelo J.L., Lodeiro C., Revisiting the Use of Gold and Silver Functionalised Nanoparticles as Colorimetric and Fluorometric Chemosensors for Metal Ions. *Sensors Actuators, B Chem.* 2015, 212, 297–328.
91. Luo C., Liu X., Liu F., He N., Yu R., Liu X., AgNPs doping the fold carbon nanoflower composite for highly sensitive electrochemical detection of hydrogen peroxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry*,2022,904,115930.
92. González Fá A.J., Juan A., Di Nezio M.S., Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Prepared with Honey: The Role of Carbohydrates,*Analytical letters*,2016,50(5),877-888.
93. Pistonesi D.B., Belén F., Centurion M.E., Sica M, Ruso J.M., Messina P.V., {111}-Faceted Silver Nanoplates: An Automated and Customized Design for Functionality, *Chemnanomat*,2023,9(12), e202300354.
94. Rycenga M, Cobley C.M., Zeng J., Li W., Moran C.H., Zhang Q., Qin D., Xia Y., Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications, *Chemical Reviews*,2011,111(6),3669-3712.
95. Alizadeh H., Salouti M., Shapouri R., Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles on Intramacrophage *Brucella abortus* 544, *Jundishapur Journal Microbiology*,2014,7(3), e9039.
96. Fernández K.C., Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas, Director: de la Rosa Cruz E., Tesis de grado, Centro de Investigaciones en Óptica, León, 2013.

97. Yan W., Herzing A.A., Kiely C.J., Zhang W.X., Nanoscale zero-valent iron (nZVI): aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water, *J. Contam. Hydrol.*,2010,118(3,4),96-104.
98. Li X., Elliott D.W., Zhang W. X., Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*,2006,31(4),111-122.
99. Xi Y., Mallavarapu M., Naidu R., Reduction and adsorption of Pb²⁺ in aqueous solution by nano-zero-valent iron—A SEM, TEM and XPS study, *Materials Research Bulletin*,2010,45(10),1361-1367.
100. Stefaniuk M., Oleszczuk P., Ok Y.S., Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, *Chemical Engineering Journal*,2016,287,618-632.
101. Liu Y., Lowry G.V., Effect of Particle Age (Fe⁰ Content) and Solution pH On NZVI Reactivity: H₂ Evolution and TCE Dechlorination, *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(19),6085-6090.
102. Nurmi J.T., Tratnyek P.G., Sarathy V., Baer D.R., Amonette J.E., Pecher K., Wang C.,Linehan J.C.,Matson D.W.,Penn R.L.,Driessen M.D., Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics, *Environmental Science & Technology*,2005,39(5),1221-1230.
103. Liu T., Zhao L., Sun D., Tan X., Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater, *Journal of Hazardous Materials*,2010,184(1-3),724-730.
104. Crane R.A., Scott T.B., Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials*,2012,211-212,112-125.
105. Zhao X.,Liu W.,Cai Z.,Han B.,Qian T.,Zhao D., An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation, *Water Research*,2016,100(1),245-266.
106. Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., Danquah M.K., Review on nanoparticles and nanostructured materials:history, sources, toxicity and regulations, *Beilstein J. Nanotechnol.*,2018,9,1050-1074.
107. Kumara B.N., Kalimuthu P., Prasad K.S., Synthesis, properties and potential applications of photoluminescent carbon nanoparticles: A review, *Analytica Chimica Acta*, 2023,1268,341430.

108. Daoudi W., Tiwari A., Tyagi M., Singh P., Saxena A., Verma D.K., Dagdag O., Sharma H.K., Otero Fuertes P., El Aatiaoui A., Carbon Dots nanoparticles: A promising breakthrough in biosensing, catalysis, biomedical and authors applications, Nano-Structures & Nano-Objects,2024,37,101074.
109. Li L., Dong T., Photoluminescence tuning in Carbon Dots: surface passivation or/and functionalization, heteroatom doping, Journal of Materials Chemistry C,2018, 6(30),7944-7970.
110. Martínez Orozco R.D., Funcionalización de óxido de grafeno con nanopartículas de paladio y su aplicación en la detección de hidrógeno, Director: Rodríguez González V., Tesis de Posgrado, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, 2015.
111. Krishnan S.K., Singh E., Singh P., Meyyappan M., Nalwa H.S., A review on graphene-based nanocomposites for electrochemical and fluorescent biosensors, RSC Adv., 2019,9(16),8778-8881.
112. Tjong S.C., Polymer composites with graphene nanofillers: electrical properties and applications, Nanosci Nanotechnol.,2014,14(2),1154-1168.
113. Ali H., Khan E., Ilahi I., Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation, Journal of Chemistry, 2019,1-14.
114. Haider F.U., Liqun C., Coulter J.A., Cheema S.A., Wu J., Zhang R., Wenjun M., Farooq M., Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies, Ecotoxicology and Environmental Safety,2021,211,111887.
115. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J., Heavy metal toxicity and the environment, Exp Suppl.,2012,101,133-164.
116. Podgorski J., Berg M., Global threat of arsenic in groundwater, Science,2020,368 (6493),845-850.

OBJETIVOS

Esta Tesis tiene como objetivo general realizar un aporte al desarrollo de sistemas sensores para la determinación de metales contaminantes antropogénicos. Para ello se llevarán a cabo estudios combinados teórico-experimentales de la interacción de compuestos de carbono con diferentes nanoestructuras metálicas.

A partir del código VASP (Paquete de Simulación Vienna Ab-initio), y por medio de la aplicación de la **Teoría DFT**, se buscará modelar los nanocompuestos depositados sobre la superficie de los sensores químicos planteados con la intención de caracterizarlos estructural y electrónicamente. Asimismo, primeramente, se pretende evaluar el tipo y fuerza de interacción entre dichos nanocompuestos con el soporte (estructura que simula el material del sensor) y luego con el analito que se desea determinar.

Desde el punto de vista experimental se pretende desarrollar e implementar sensores químicos sensibles, selectivos y amigables con el medio ambiente para la determinación de cadmio, plomo y arsénico. Con la finalidad de mejorar la respuesta analítica se incorporan nanopartículas metálicas sintetizadas en el laboratorio, sobre la superficie de los sensores.

Estos estudios combinados brindarán información importante acerca de la viabilidad de aplicación experimental de los sensores químicos modificados que se proponen.

El primer trabajo se basa en un modelado computacional con la finalidad de caracterizar los Carbon Dots (Cdots) sintetizados mediante técnicas experimentales, de modo que sirvan estos resultados como referencia para modelar el nanomaterial carbonoso. Esta información será útil para la continuidad del resto de los estudios.

El segundo trabajo se enfoca en evaluar la factibilidad y la estabilidad de formación de un nanocompuesto híbrido de nanopartículas de plata con los Cdots (Ag@Cdots). Para ello, se pretende estudiar la interacción que presentan clusters de átomos de plata ($n=1,2,3$), utilizados para la modelación, en las diferentes posiciones de interacción posibles.

El siguiente trabajo representa la continuación de los trabajos anteriores y es avalado por un estudio experimental. En el modelado computacional se utilizará la estructura del nanocompuesto híbrido Ag@Cdots, ya modelado para evaluar su empleo como soporte para la detección de cadmio. Se buscará analizar los posibles sitios de anclaje del metal con el nanocompuesto, a partir de los resultados obtenidos de la caracterización electrónica y estructural. El estudio experimental está enfocado en desarrollar un **sensor voltamperométrico** empleando un electrodo serigrafiado comercial cuyo electrodo de trabajo es de carbono, modificado con nanopartículas de plata, para cuantificar

simultáneamente cadmio y plomo en muestras de polen corbicular proveniente de la región de Hilario Ascasubi, Buenos Aires.

Finalmente, se enfocará la investigación en desarrollar un **sensor piezoeléctrico**, basado en una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) modificada con un material compósito de nanopartículas de hierro cero valente (nZVI) y óxido de grafeno reducido (rGO) para determinar arsénico total en muestras de agua proveniente del río Colorado de la provincia de Buenos Aires. A su vez, se busca justificar las posibles diferencias observadas experimentalmente desde un punto de vista teórico en lo que respecta a la determinación de arsina con el agregado, o no, del nanocompuesto sobre el sensor.

CAPÍTULO II

***Caracterización teórico
experimental de Carbon Dots
mediante modelado DFT y
TDDFT, y espectroscopía
RMN, IR y UV-Vis***

2.1. INTRODUCCIÓN

Una de las nanopartículas (Nps) de mayor interés en la actualidad son las que poseen una base de carbono, debido a que este es uno de los elementos más abundante y conocido. En lo que se refiere a las propiedades fisicoquímicas, las Nps a base de carbono presentan diferencias positivas con respecto a las de estructuras “*bulk*”, y es por ello su elevado campo de aplicaciones [1]. En el año 2004, se obtuvieron Nps de carbono, Cdots, que presentan un tamaño menor a 10 nm en sus tres dimensiones, con forma cuasi esférica [2]. Adicionalmente, su estructura superficial suele estar compuesta de grupos funcionales con oxígeno e hidrógeno que le confieren muchas de las propiedades que presentan. Entre ellas se destaca, su elevada solubilidad en medio acuoso, buena biocompatibilidad, de fácil funcionalización y excelentes propiedades ópticas, entre otras [3,4]. Estas características dependen de la vía que se use para su obtención, ya sea a través de un método físico o químico (metodología *Bottom up* o *Top down*) [5]. Independientemente de eso, los Cdots suelen ser fáciles de obtener, de bajo costo y amigables con el medio ambiente; pudiéndose sintetizar mediante una gran variedad de metodologías [6]. Desde hace unos años, se ha cuestionado la forma de clasificar o nombrar a la especie de Cdots, ya que, dentro de esta variedad de nanomateriales pueden existir diferencias en su estructura y propiedades químicas. Numerosas definiciones han sido adoptadas por los investigadores para describir este tipo de nanomaterial, tal como: Punto de carbono, Nanopartículas de Carbono, Nanopuntos de Carbono, Puntos Cuánticos de Grafeno, Puntos Cuánticos de Carbono y Puntos de Polímero [7-11]. Las mismas eran muy generales o poco específicas, por lo que se recurrió a un nuevo sistema de clasificación para solucionar este inconveniente. Por lo tanto, teniendo en cuenta su estructura se clasifican a los Carbon Dots como: Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs), Puntos Poliméricos (PDs) y Puntos de Carbono Poliméricos (PCDs) [12]. Los PCDs son una mezcla de los dos primeros, es decir, están compuestos de una estructura híbrida tipo polímero/carbono en lugar de la especie de cáscara (“Shell”) carbonosa, la cual es común encontrar cuando ocurre una carbonización incompleta luego de la etapa de polimerización [13].

Los Carbon Dots en general pueden ser sometidos a metodologías de purificación o separación con el objetivo de aislarlos respecto de sustancias indeseadas. Las más frecuentemente utilizados son centrifugación, ultrasonido, liofilización, lavado con disolventes, filtración, diálisis y, por último, la cromatografía [14]. Por otra parte, una

gran cantidad de técnicas se han empleado para llevar a cabo el análisis estructural de los Cdots. La etapa de caracterización es muy importante, ya que permite comprender la relación entre la composición química con respecto a sus propiedades fisicoquímicas, y a partir de ello, conocer también su posible aplicación. Las principales características a evaluar en los Cdots suelen ser las ópticas y morfológicas. La espectroscopia UV-Visible y Fluorescencia Molecular son elegidas para analizar las características ópticas. La Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) proveen información relacionadas a su tamaño y forma. Respecto a la caracterización del nivel vibracional, la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) y Raman se han utilizado para dilucidar la estructura química de los Cdots, y de esta manera, complementar con la información que se tiene sobre sus propiedades fisicoquímicas [7,15,16]. El análisis mediante Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones y carbono, permite identificar la estructura precisa y los grupos químicos presentes en la superficie, y determinar si se modifican durante la síntesis (etapa de polimerización y carbonización). Por ejemplo, un reciente estudio espectroscópico de RMN ^{13}C de Cdots sugirió que estos tenían una estructura gráfica que contenía grupos ácido carboxílico y carbonilo [17].

Complementariamente, el uso de la modelación computacional permite predecir respuestas valiosas sobre propiedades estructurales de las nanopartículas a una escala molecular [18]. Al combinar la información teórica con resultados experimentales, se logra una comprensión más completa y precisa de las características de las nanopartículas, permitiendo un avance significativo en su conocimiento y aplicación. El análisis que se puede obtener del empleo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) permite comparar los espectros teóricos con los espectros experimentales, y de esta manera, evaluar con precisión la conformación estructural de los Cdots.

2.2. OBJETIVOS

El objetivo de este capítulo es realizar un estudio combinado teórico experimental de una especie de carbono, específicamente Carbon Dots, sintetizados en el laboratorio. Con la finalidad de modelar la estructura de Cdots se pretende realizar un estudio experimental empleando las técnicas espectroscópicas RMN de ^1H y ^{13}C (1D y 2D), IR y UV-Vis. Se busca realizar el modelado teórico empleando las teorías DFT y TDDFT. Estos estudios permitirán proponer una posible estructura química de Cdots, que posibilite una futura aplicación analítica.

2.3. EXPERIMENTAL

2.3.1. SÍNTESIS DE CARBON DOTS (Cdots)

Los Cdots fueron sintetizados mediante el enfoque "Bottom-up", empleando glucosa como precursor y un tratamiento con microondas según el método descrito por *Arroyave y col.* [7]. En resumen, se transfirieron 3 mL de una solución de glucosa 0,31 g L⁻¹ marcada con ¹³C (Sigma-Aldrich, Alemania), ajustada a pH 10,0 con NaOH 0,1 M un tubo de 10 mL. Luego, se aplicó un tratamiento térmico empleando un microondas convencional trabajando a 350 W durante 1 minuto, observándose una coloración marrón característica de los Cdots.

2.3.2. PURIFICACIÓN DE Cdots

2.3.2.1. FILTRACIÓN Y DIÁLISIS

La suspensión de los Cdots, se filtró empleando un filtro de 0,1 µm de tamaño de poro. Posteriormente, se realizó una etapa de diálisis utilizando una membrana de 1000 Da; siendo necesario la activación de la misma con alcohol isopropílico inicialmente, y luego el lavado con agua miliQ. A continuación, la suspensión de Cdots se sometió al proceso de diálisis durante 48h. De esta manera, no se logra el equilibrio osmótico ya que, el agua fuera de la membrana se reemplazó cada 3h, permitiendo así la salida de las moléculas de menor tamaño durante el proceso [4,19].

2.3.2.2. COLUMNA CROMATOGRÁFICA-CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO (CET)

Con la finalidad de separar y/o purificar a los Cdots de las moléculas que se hayan podido generar en el proceso de síntesis, se realizó una separación cromatográfica. La CET es una técnica separativa útil para separar moléculas de una solución, teniendo en cuenta sus diferentes tamaños. El procedimiento incluye procesos de elución, detección y recolección de fracciones y, por último, análisis de las mismas [20]. La fracción de Cdots separada, se analizó para obtener información estructural mediante las técnicas espectroscópicas moleculares descritas en la *Sección 2.4.1.*

Para llevar a cabo la CET, se evaluó la fase móvil usando Cromatografía en Capa Fina (TLC). De esta manera, podemos elegir el eluyente óptimo para la separación. Las mezclas de disolventes evaluadas fueron:

- DMC-metanol (9:1).
- DMC-metanol-ácido acético (9:1:0,5).
- Etanol.
- Etanol-ácido acético (9,5:0,5).

Se realizó la TLC usando gel de silica 260 F254 como fase estacionaria. La difusión de la muestra se observó usando una lámpara UV. De este estudio, se observó que el si bien el metanol era buen eluyente, disolvía el gel de silica (Fase estacionaria). Por lo tanto, se decidió trabajar con etanol que permitió una adecuada separación. En base a esto, se activó una columna Sephadex con metanol, y a continuación, se agregó los Carbon Dots, posterior de la diálisis. Una vez transcurridos 30 min, las fracciones fueron colectadas y estudiadas empleando las técnicas UV-Vis y fluorescencia molecular [21]. Finalmente, se utilizó la CET para confirmar la separación de los fragmentos remanentes que pudieron haber quedado luego del proceso de diálisis.

2.3.3. CARACTERIZACIÓN DE Cdots

La importancia de la caracterización de los Cdots, analizados en este capítulo, se centra en que permite dilucidar la conformación de su estructura, y predecir su aplicación desde el punto de vista químico. Las técnicas detalladas a continuación fueron utilizadas para analizar las propiedades ópticas y morfológicas de las Nps. Adicionalmente, se les realizó un análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y de Difracción de Rayos X (DRX) [7]. Sin embargo, los resultados de estas caracterizaciones no son mostrados en el capítulo ya que, no aporta información relevante al estudio que se desea realizar. Por último, los Cdots también se caracterizaron desde el punto de vista teórico y experimental-teórico [22,23].

2.3.3.1. PLASMÓN DE RESONANCIA SUPERFICIAL (PRS) Y FLUORESCENCIA MOLECULAR

Los espectros de UV-Vis y fluorescencia molecular de los Cdots, se realizaron empleando un espectrofotómetro UV-Vis (Varian Cary 5000) y un espectrofotómetro de fluorescencia molecular (Varian Cary Eclipse equipado con un accesorio Varian Single Cell Peltier Accesory). Debido a la sensibilidad instrumental de la fluorescencia, la solución de Cdots se diluyó 30 veces, y la longitud de onda para registrar la excitación fue a 350 nm [24].

2.3.3.2. MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (TEM)

El análisis de Cdots, desde el punto de vista morfológico y estructural, fue realizado con un microscopio JEOL 100 CX II, operado a 100 kV con aumentos de hasta 100.000X [4,7].

2.3.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS Cdots

2.3.4.1. ESTUDIO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Inicialmente, se eliminó el contenido de agua de la suspensión de los Cdots. Para ello, 20 mL de solución (≈ 6 mg) post diálisis fue evaporada a 40°C durante 12h. El sólido obtenido, se diluyó en 0,6 mL de óxido de deuterio (99,96 átomos % D, Aldrich Chemical co., Inc.) y se transfirió a un tubo de RMN de 5mm. El análisis fue realizado con un equipo de 500 MHz (Varian 500 MHz). Se utilizaron soluciones de alta resolución de 1D (H^1 - ^{13}C) y 2D (gCOSY, gHMQC, gHMBC) para obtener los espectros RMN de los Cdots. Con respecto a los espectros de RMN 2D con COSY (Espectroscopia de Correlaciones), fueron obtenidos usando un gradiente homonuclear 1H - 1H , empleando 128 barridos y 4 barridos ficticios, con un retardo de reciclado de 2s. De la misma manera, fue realizado para los espectros RMN 2D con Correlación Cuántica Múltiple de gradiente heteronuclear de 1H - ^{13}C (gHMQC) y Correlación de Multiple Enlace (gHMBC). Los datos fueron analizados con el Software MestreNova [25,26].

2.3.4.2. ESTUDIO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros IR de los Cdots fueron adquiridos usando un espectrofotómetro Nicolet iS50 equipado con un detector de Sulfato de Triglicina Deuterado (DTGS), un accesorio SMART-ARK ATR y un cristal de ZnSe (área 10 x 72 mm, ángulo de incidencia de 45°, 12 reflexiones totales, a través de la celda) [22].

2.3.4.3. CARACTERIZACIÓN TEÓRICA

La caracterización de los Cdots, según este punto de vista, fue llevada a cabo mediante la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) y la Teoría Funcional Dependiente del Tiempo (TDDFT) [27,28]. Para ello se utilizó el Paquete de Simulación de Vienna Ab initio (VASP). Este utiliza un conjunto de bases de onda planas y un método de superceldas periódicas. Los cálculos se realizaron en dos niveles de teoría:

- La Aproximación Corregida por Gradiente (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [29].
- Empleando el funcional híbrido B3LYP [30].

El método de Onda Aumentada Proyectada (PAW) se utilizó para resolver variacionalmente las ecuaciones de Kohn-Sham usando un conjunto de bases de onda plana con una energía de corte de hasta 400eV [31]. Los cálculos para la integración en la zona de Brillouin fueron llevados a cabo utilizando el esquema de Monkhorst-Pack centrado en el punto Gamma, usando para ello, una grilla de 1 x 1 x 1 puntos K [32]. Por otro lado, las ocupaciones de los estados electrónicos parciales cerca del nivel de Fermi fueron modelado con un enfoque gaussiano con 0,2 eV de anchura de barrido.

En el caso de las relajaciones geométricas, se realizaron para minimizar la energía total de la supercelda usando un algoritmo de gradiente conjugado para relajar iones, hasta que ésta converja dentro del valor de 10^{-4} eV, y a su vez, las fuerzas sobre cada ion no sean mayores de 0,01 eV. Å⁻¹ [33]. Las optimizaciones se materializaron únicamente a nivel PBE, con el método DFT-D2 de Grimme para tener en cuenta las interacciones de Van der Waals (vdW) [34]. Posteriormente, la estructura electrónica a nivel B3LYP fue obtenida. Luego, con el uso de los dos funcionales mencionados, se registraron los espectros UV-visible, el de Densidad de Estados (DOS) y el de Densidad Parcial de Estados (PDOS).

El modelado de los Cdots se realizó en una caja de 30 x 30 x 30 Å, con el objetivo de conseguir la estructura aislada optimizada [35,36]. Además, los resultados de VASP se procesaron posteriormente con el código PHONOPY con el objetivo de calcular las frecuencias con aproximación armónica, y así, obtener los espectros vibracionales IR siguiendo la rutina propuesta por *Skelton y col.* [37,38].

2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las caracterizaciones llevadas a cabo con los Cdots buscan obtener información de su estructura, desde el punto de vista morfológico y de su composición estructural. En este caso, se caracterizaron los Cdots obtenidos empleando glucosa como precursor; ya que, la materia prima utilizada influye en los grupos funcionales finales sobre su superficie [3,14].

2.4.1. ESTUDIO ÓPTICO Y DIMENSIONAL

Respecto al tamaño y forma, los Cdots sintetizados en este trabajo presentaron un tamaño promedio de 8 nm y forma esférica, como muestran las imágenes de TEM, **Figura 2.1-A**. Esto es coincidente con lo examinado del gráfico de histograma de frecuencia de tamaño (**Figura 2.1-B**), y con lo observado en la literatura [39].

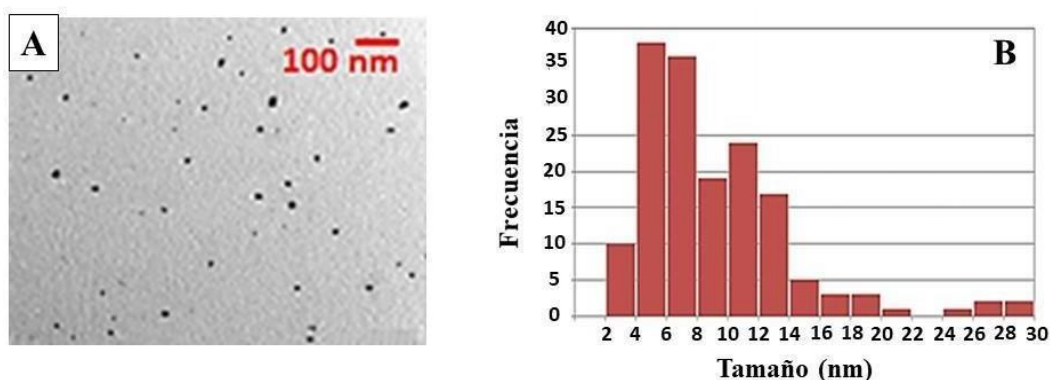


Figura 2.1: A) Imagen TEM e B) histograma de frecuencia vs tamaño de los Cdots.

Como se mencionó en la Sección 2.3.2.2, la suspensión de Cdots fue aislada de las especies químicas que no son de interés. Para ello, luego de la etapa de filtración y diálisis, se utilizó etanol como eluyente para la TLC. Se obtuvieron los espectros UV-vis y de fluorescencia molecular de las suspensiones de Cdots antes y después de la separación por diálisis, y también con cada una de las fracciones recolectadas (F=15) por purificación cromatográfica. Cada uno de estos espectros se pueden observar en la **Figura**

2.2-A y 2.2-B, respectivamente. La **Figura 2.3-A** se observa que, para ciertas fracciones recolectadas aparecen las dos bandas de absorción características para este tipo de Np, en la región de los 270 y 338 nm. Estas bandas se pueden atribuir a la presencia de los grupos funcionales $C = C$ y COO^- , respectivamente [7,23]. Por otro lado, el espectro de fluorescencia molecular de la **Figura 2.3-B** muestra las bandas de emisión a 440 nm, excitando a 350 nm, siendo característico de los Cdots [7]. De las imágenes descritas anteriormente, las fracciones 6, 7 y 8 presentan similares señales de absorción y emisión en lo que respecta su zona de aparición e intensidad. Por este motivo, estas fracciones eran posibles de combinar. Adicionalmente, las señales observadas de las mismas son las que mejor representan y coinciden con las vistas en otras publicaciones [40].

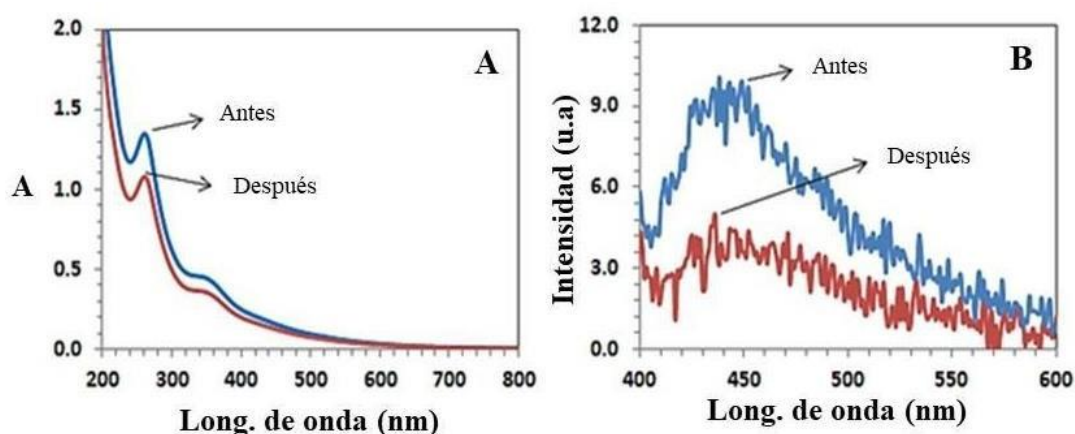
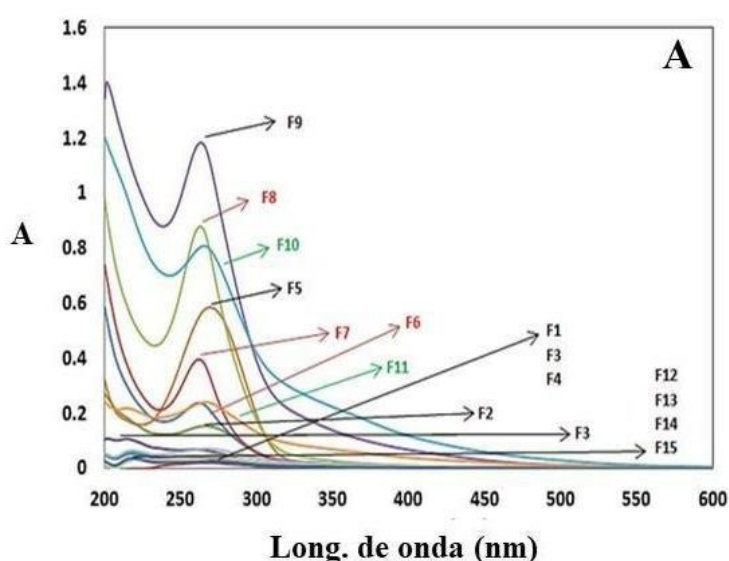


Figura 2.2: Espectros A) UV-Vis y B) de fluorescencia molecular, de las soluciones de Cdots antes y después de la separación por diálisis.



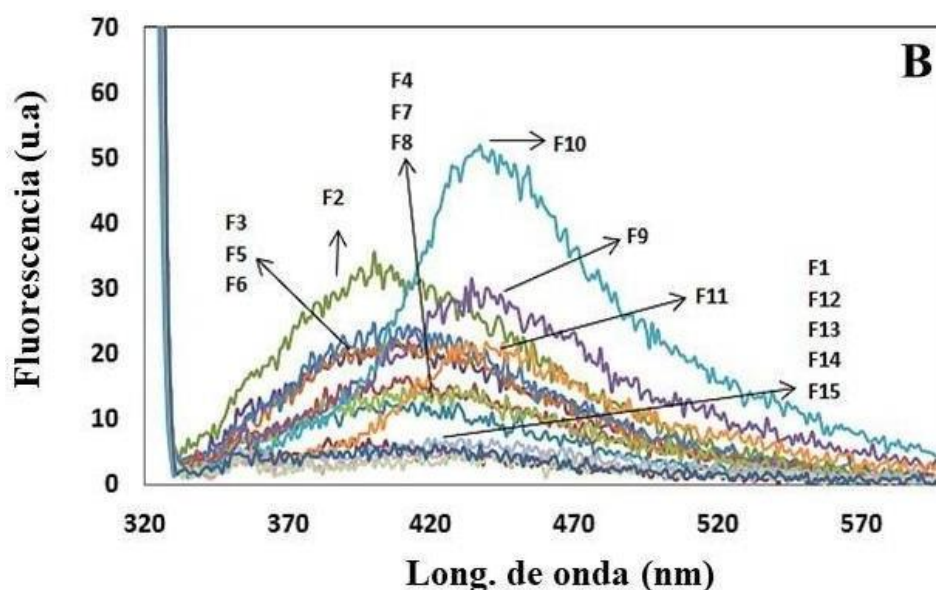


Figura 2.3: Espectro A) UV-Vis y B) de fluorescencia molecular de las fracciones recolectadas (de la separación cromatográfica) de las suspensiones de Cdots.

2.4.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS Cdots

Inicialmente, se obtuvieron los espectros ^1H -RMN de alta resolución de Cdots (antes y después de la diálisis) y de glucosa (precursor de la reacción), con el fin de constatar la formación de los Cdots (**Figura 2.4**). Para los tres casos, la señal en 4,6 ppm debida al disolvente óxido de deuterio fue descartada. Los espectros referidos a los Cdots, antes y después de la separación (**Figura 2.4-A, B**), muestran señales en 1,3 ppm y entre 1,8-1,95 ppm, atribuibles a la presencia de hidrógenos de alcanos no cíclicos. Sumado a esto, se puede ver las señales generadas por la existencia de grupos funcionales oxigenados (alcoholes, ésteres o ácidos carboxílicos) en la zona de 3,5 y 4,3 ppm, y de grupos aldehídos, en la región de 8,5 ppm [41]. La región marcada en la figura, presenta la mayor diferencia. Luego del proceso de diálisis, la intensidad de las señales disminuye debido a la retención de moléculas pequeñas que contienen oxígeno, especialmente aquellas que son de menor tamaño que los poros de la membrana, como los monómeros sin reaccionar. En la **Figura 2.4-C**, el espectro ^1H -RMN de la glucosa muestra una señal en 5,25 ppm perteneciente a un H vecino a un grupo carboxilo, y la cual desaparece luego de la apertura del anillo del monosacárido [41,42]. La señal a este tipo de H no se presenta en los espectros de los Cdots, ya que la glucosa sin reaccionar es eliminada en la etapa de diálisis. Asimismo, la transformación de glucosa a Cdots fue confirmada a partir de los espectros ^{13}C -RMN y gCOSY-RMN exhibidos en la **Figura 2.5-A y 2.5-B**,

respectivamente. En ella se puede ver las señales propias de cadenas alquílicas de recubrimiento, coincidente con este tipo de estructura [42].

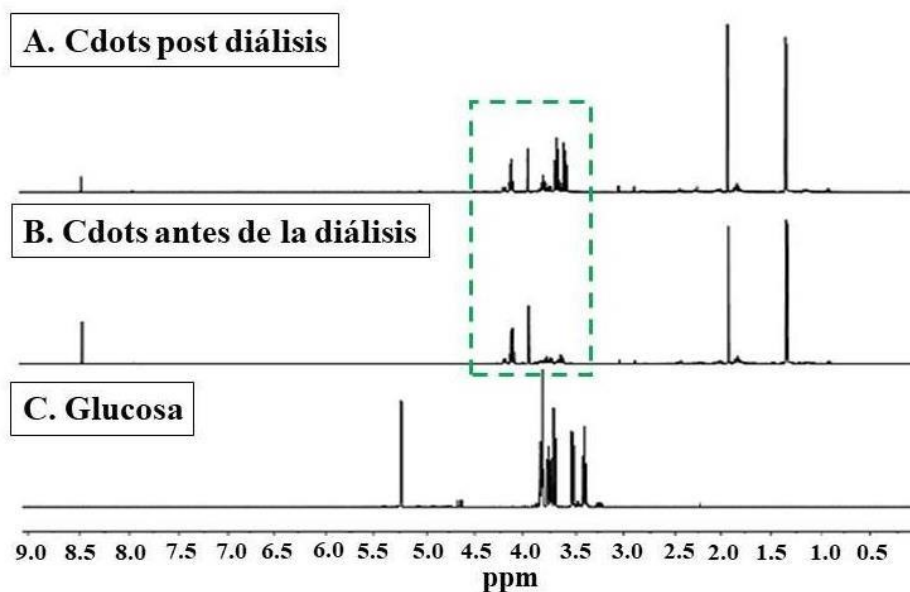


Figura 2.4: Espectros ^1H -RMN de Cdots A) después y B) antes de la diálisis, y C) de glucosa.

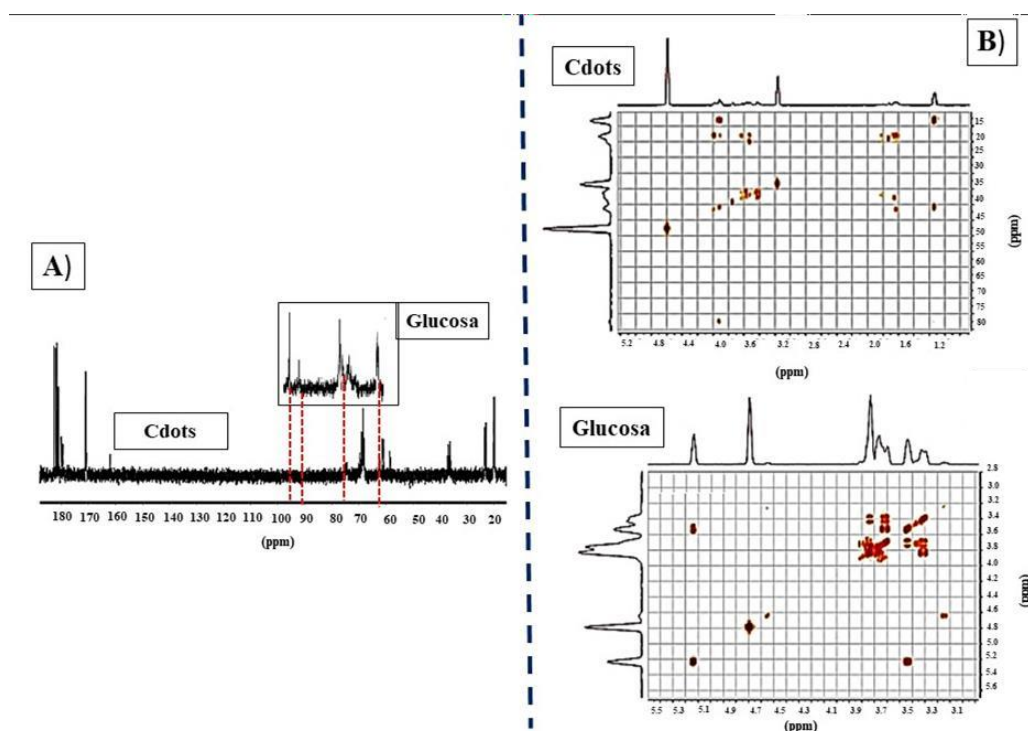


Figura 2.5: Espectros de A) ^{13}C -RMN y B) gCOSY-RMN de Cdots y glucosa.

Posteriormente fue evaluada la purificación de las Nps. mediante TLC, comparando los espectros de ^1H -RMN antes (posterior a la diálisis) y después de la separación cromatográfica. En la **Figura 2.6** se observan diferencias en la zona comprendida entre 2,0 a 3,0 ppm, siendo éstas las señales correspondientes a H próximos a átomos de O (**H-C-CO**) [41]. Estas señales aparecen únicamente antes de la separación, por lo que se estima que los fragmentos químicos no reaccionantes, responsables de esa señal, quedan retenidos en los poros de la columna cromatográfica.

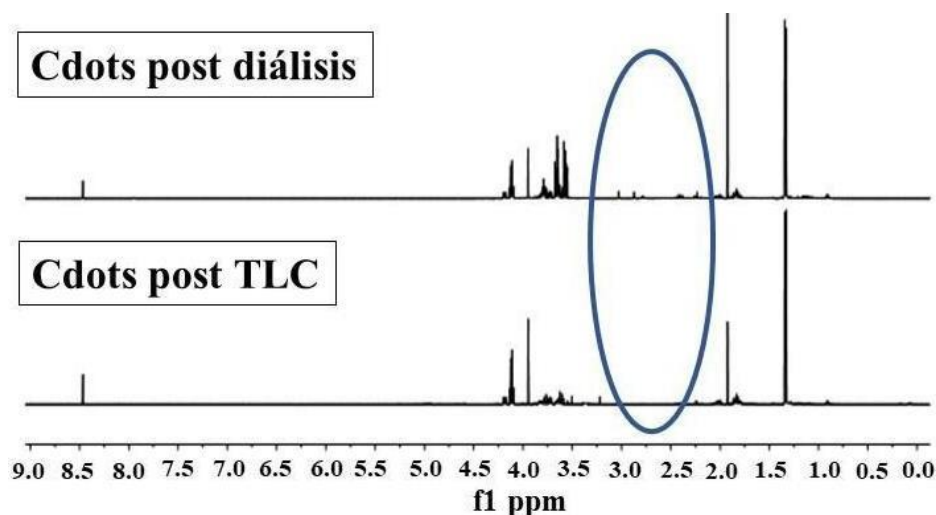


Figura 2.6: Espectros ^1H -RMN de Cdots posterior a la separación por diálisis, y luego de la purificación por TLC.

Luego de la síntesis y purificación de los Cdots, las fracciones (Fracciones 6,7 y 8 nombradas en la *Sección 2.4.1*) obtenidas de la separación cromatográfica fueron seleccionadas y utilizadas para obtener información estructural detallada de los Cdots. Éstas se emplearon para realizar el análisis por ^{13}C -RMN y ^1H -RMN (**Figura 2.7 y 2.8**, respectivamente), sumado al estudio 2D relacionado a ^1H - ^1H y ^{13}C - ^1H . Los últimos estudios mencionados incluyen la evaluación de los datos obtenidos con los espectros de gCOSY-RMN, gCHSQC-RMN y gHMBC-RMN, mostrados en la **Figura 2.9**. El análisis en conjunto de los espectros aporta información importante que permite averiguar la posible estructura de los Cdots. Por ejemplo, la interpretación de los espectros ^1H -RMN y 2D gCOSY-RMN (^1H - ^1H) se vuelve más sencilla analizando primeramente el espectro de ^{13}C -RMN. Éste último proporciona información relacionada con la cantidad de átomos de carbono incluidos en la estructura de los monómeros, los cuales conforman a los Cdots o a su estructura superficial; ya que la información de RMN obtenida de los Cdots es equivalente o muy similar a los monómeros que los constituyen, o a su estructura

superficial. En este espectro aparecen un grupo de señales que sugieren la presencia de moléculas de pequeño tamaño. Las correspondientes alrededor de 20-24 ppm son características de carbonos alifáticos insaturados ($-\text{C}=\text{C}-$). Luego, la señal de 70 ppm se puede deber a un carbono que se encuentra próximo a un elemento electronegativo, o a otro carbono unido a éste; como lo puede ser el oxígeno de un grupo carbonilo ($\text{O}=\text{C}-\text{C}$) en su estructura. Para el caso de las señales a 170 y 180 ppm, las mismas se corresponden a grupos carboxílico y aldehído, respectivamente [41]. Basándonos en toda esta información, se puede deducir que las posibles estructuras contienen un máximo de cuatro átomos de carbono y están compuestas por un ácido carboxílico y/o aldehído. Estos componentes están identificados y clasificados en la **Figura 2.7** como C4 (20 ppm), C3 (24 ppm), C2 (70 ppm) y C1 (170 o 180 ppm).

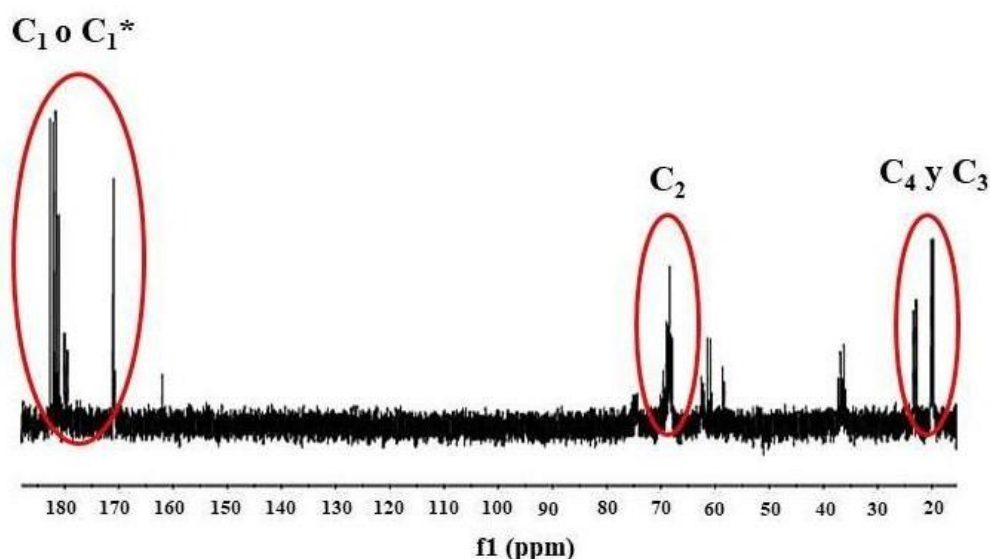


Figura 2.7: Espectro ^{13}C -RMN de los Cdots.

Respecto al espectro de ^1H -RMN, debido a la cantidad de señales, se puede asegurar que existe la presencia de más de una molécula. Las de mayor relevancia son las que se sitúan en 1,3, 1,9, 4,2 y 8,4 ppm, si nos centramos en lo dicho a partir del espectro ^{13}C -RMN. En la zona cercana a 1,3 ppm aparece la señal que indica la presencia de tres H con la misma naturaleza ($-\text{CH}_3$). Por otro lado, en 1,9 y 4,2 ppm se muestran las señales de H característicos de alcanos y de H de carbonos cercanos a oxígeno, respectivamente. Por último, la presencia del H propio de un aldehído se evidencia con el pico en 8,4 ppm.

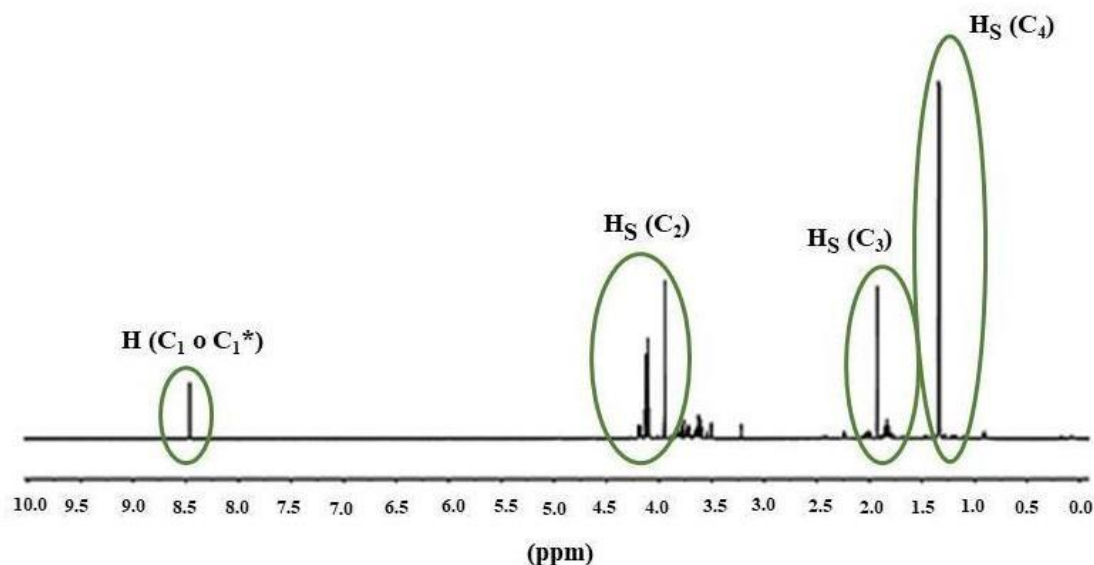
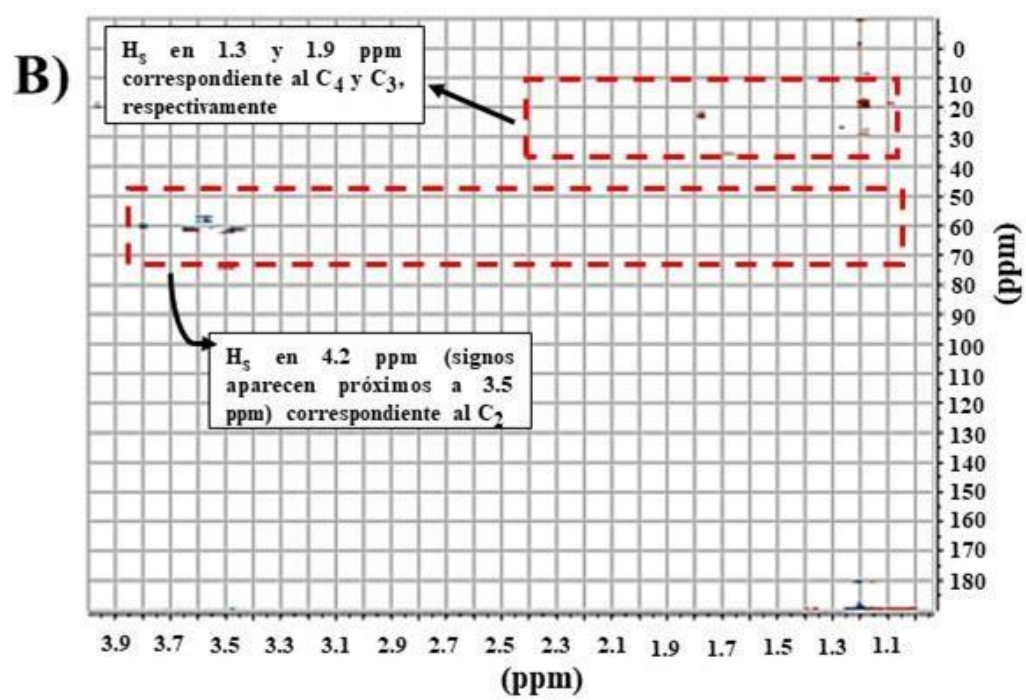
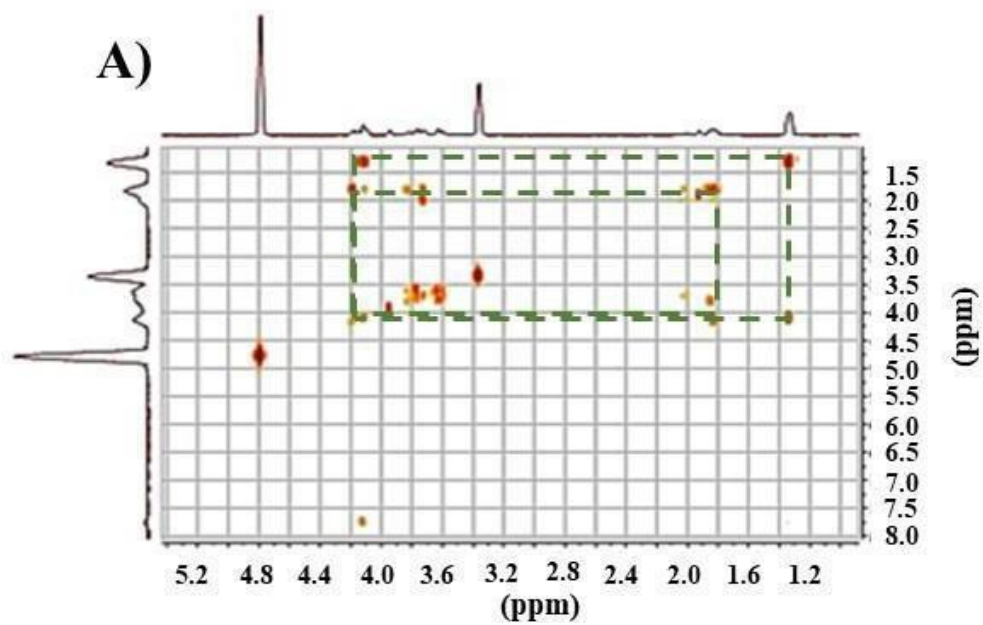


Figura 2.8: Espectro ^1H -RMN de los Cdots.

La realización del espectro 2D gCOSY-RMN (^1H - ^1H) se llevó a cabo para relacionar los H presentes en la estructura entre sí. La **Figura 2.9-A**, sugiere que los H señalados en la región 1,3 y 1,9 ppm son vecinos al H presente en 4,2 ppm. Las señales de las otras moléculas presentes en los Cdots, no se tuvieron en cuenta. A su vez, la señal que corresponde al metanol (3,35 ppm) utilizado en la separación cromatográfica se desestimó. Luego, el espectro de gCHSQC-RMN (**Figura 2.9-B**) relaciona las señales obtenidas del espectro ^{13}C -RMN con las del espectro de ^1H -R-MN. Se puede visualizar que los carbonos señalados como C4, C3 y C2, se correlaciona con los hidrógenos en las señales 1,3, 1,9 y 4,2 ppm, respectivamente. Adicionalmente, en la **Figura 2.9-C**, el espectro gHMBC-RMN evidencia que la estructura de la molécula que compone a los Cdots no presenta más de 4 o 5 átomos de carbono. A pesar de la falta de claridad en la información recopilada, se puede inferir del espectro que la molécula no posee más de tres enlaces vecinales. Por ejemplo, el H en 1,3 ppm se correlaciona con tres señales de ^{13}C (180, 70, 30 ppm (o 24 ppm)). Esto indica que el carbono más alejado del H a 1,3 ppm (C4) tiene 3 enlaces y corresponde a C1 (170 o 180 ppm) [41]. En la **Tabla 2.1** se detallan las señales más representativas para cada uno de los estudios antes mencionados. De la información espectral 1D y 2D recopilada, la molécula o moléculas presentes son probablemente ácido butírico y/o butanal. Estas estructuras se muestran en la **Figura 2.10**.



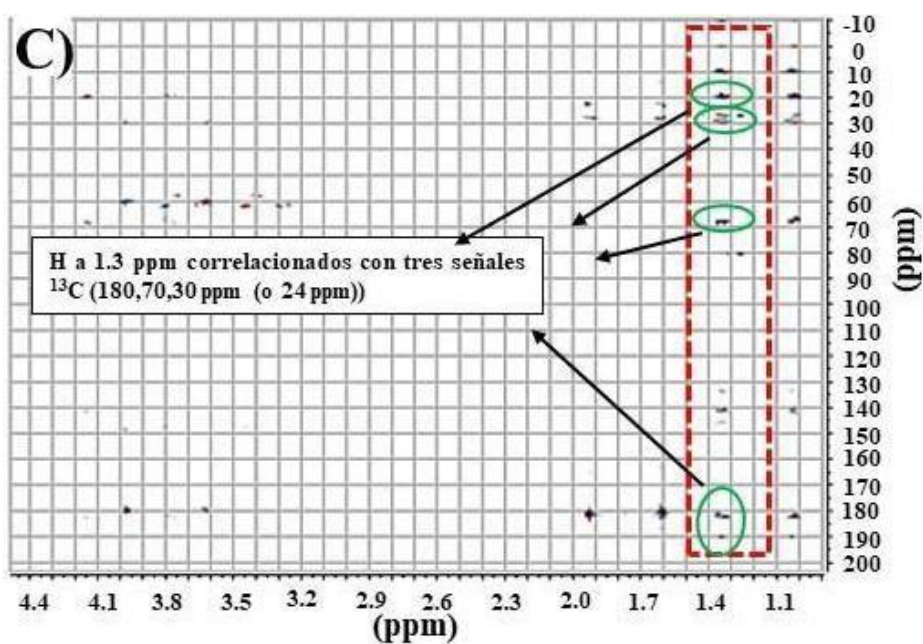


Figura 2.9: Espectro de A) gCOSY-RMN, B) gHMBC-RMN y C) gCHSQC-RMN de los Cdots (luego de la separación cromatográfica).

$^1\text{H-RMN } ^1\text{H } \delta \text{ [ppm]}$	$^{13}\text{C-RMN } ^{13}\text{C } \delta \text{ [ppm]}$	$\text{CHSQC } ^{13}\text{C-}^1\text{H}$	$\text{gCOSY-RMN } ^1\text{H-}^1\text{H}$
1,3 (C ₄)	20 (C ₄)	20 - 1,3	1,3 - 4,2
1,3 (C ₄)	24 (C ₃)	24 - 1,9	1,9 - 4,2
1,3 (C ₄)	70 (C ₂)	70 - 4,2	
1,9 (C ₃)	170 (C ₁)		
1,9 (C ₃)	180 (C ₁ *)		
4,2 (C ₂)			
4,2 (C ₂)			
8,4 (C ₁ *)			

Tabla 2.1: Señales de los Cdots a partir de $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$, CHSQC y gCOSY-RMN.

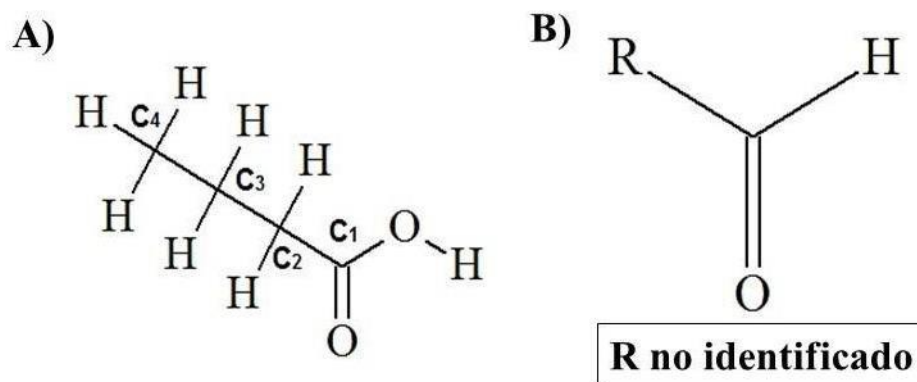


Figura 2.10: Monómeros propuestos en la estructura polimérica de los Cdots.
A) ácido butanoico y B) un aldehído no identificado.

Adicionalmente, se analizaron los espectros IR de los Cdots para de encontrar las bandas asociadas a los grupos funcionales de su estructura. En la **Figura 2.11**, en la region que comprendida entre los 950 y 1800 cm^{-1} , se encuentran los enlaces químicos de interés. Por ejemplo, es posible visualizar las bandas que corresponden a las vibraciones $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ en la zona de 1500-1710 cm^{-1} [7,22]. La señal en torno a los 1550 cm^{-1} se debe al agua de la solución de Cdots. Luego, coincidentemente con lo obtenido de RMN, aparece la banda en 1730 cm^{-1} propia del enlace $\text{C}=\text{O}$. También, es posible ver las bandas que caracterizan al estiramiento del enlace $\text{C}-\text{OH}$ y a la vibración de flexión del grupo OH en 1000 y 1400 cm^{-1} , respectivamente. Estas señales se deben a los grupos oxhidrilo residuales localizados en la superficie de los Cdots. Los mismos son generado en el proceso de síntesis de la Np por deshidratación y descarboxilación de la glucosa; siendo concordante con la presencia del grupo ácido carboxílico encontrado en el análisis por RMN.

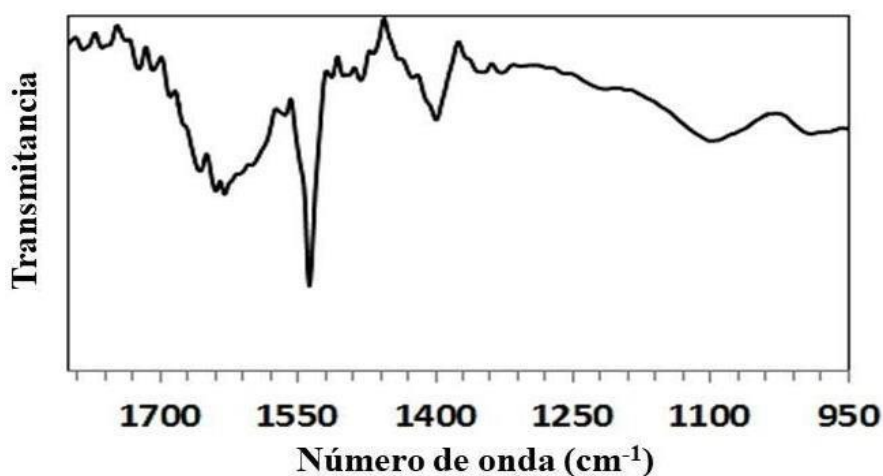


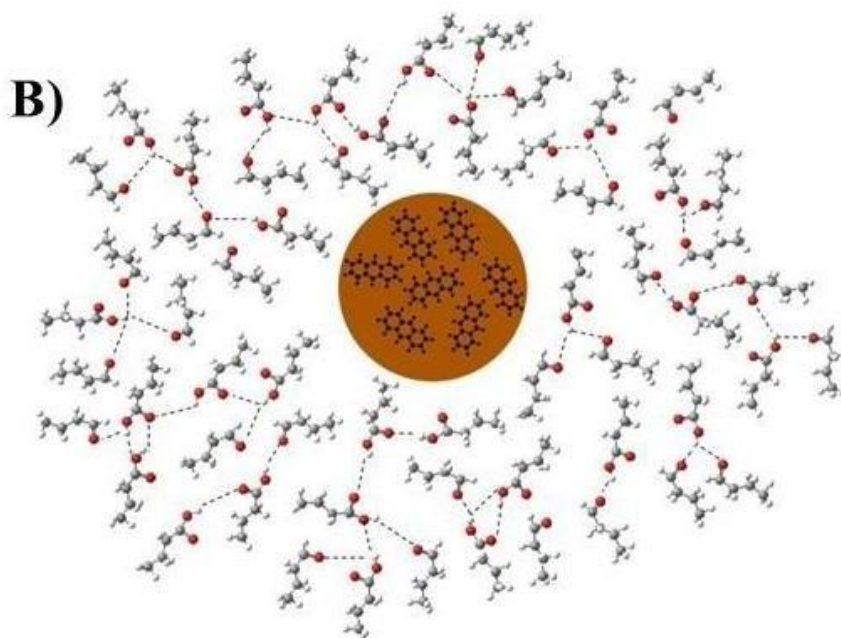
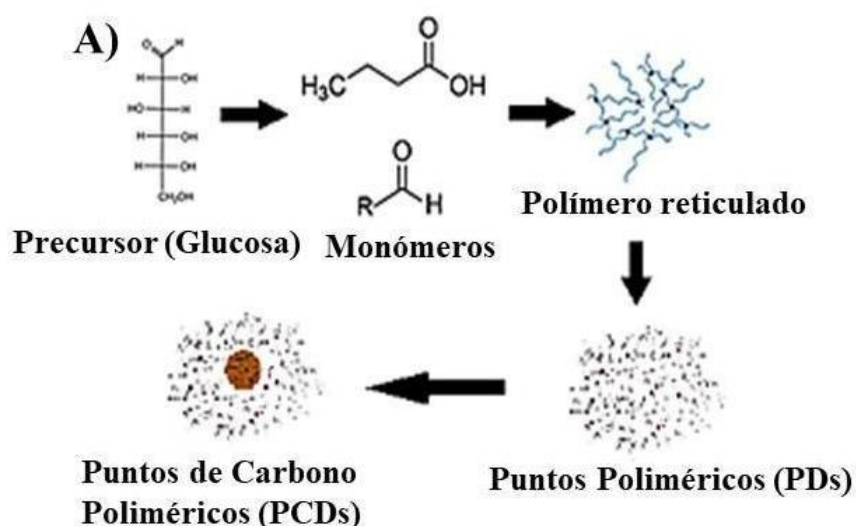
Figura 2.11: Espectro IR experimental de Cdots.

Con toda la información recopilada de las técnicas experimentales utilizadas, las posibles estructuras dilucidadas pueden interpretarse de dos maneras diferentes:

- 1) Los monómeros son los que constituyen a los Cdots [43].
- 2) Los monómeros sólo forman la estructura superficial de los Cdots [25].

Considerando el primero de los casos, los Cdots serían descriptos como del tipo PDs; ya que estarían conformados sólo por monómeros, siendo una estructura puramente polimérica. Por otro lado, la segunda opción incluye un pequeño núcleo aromático con una estructura polimérica superficial que lo rodea.

A partir del método de síntesis de los Cdots utilizado, era de esperarse la información que se logró obtener mediante las caracterizaciones. El método “Bottom-up” se centra en las reacciones de crecimiento a partir de moléculas o monómeros con grupos activos, en donde la polimerización y la carbonización desempeñan un papel fundamental en la formación de las Nps [44]. En la mayoría de los casos, los Cdots obtenidos por esta ruta tienden a pertenecer a la clase de los PDs, como se ilustra en la **Figura 2.12-A** [13]. El método “Bottom up” requiere de precursores que posean elementos polimerizables; como lo son grupos funcionales deshidratables, sitios de acción reticulados o enlaces insaturados. Además, una carbonización adecuada favorece la conversión de PDs en Cdots [12]. Contrariamente a esto, el uso de microondas, métodos relativamente suaves (hidrotérmico y solvotérmico) y tiempos de reacción cortos, suelen generar poca o ninguna carbonización [45]. Por este motivo, hay que tener en cuenta la opción de los PCDs. Este tipo de especie presenta un pequeño núcleo carbonizado rodeado de una estructura polimérica, siendo conformada por estructuras tipo a las de la **Figura 2.10** [25]. Adicionalmente, en la **Figura 2.12-B** se presenta la estructura de los PCDs propuestos por este trabajo.



Carbon Dots poliméricos (PCDs) propuestos

Figura 2.12: A) Diagrama para describir el proceso de reacción para preparar PDs y PCDs por la ruta "Bottom-up". B) Puntos de carbono poliméricos (PCDs) propuestos en este trabajo.

Con respecto a la estabilidad, los PCDs son más estables que los PDs debido a la carbonización de estos últimos. Por otro lado, la compatibilidad de los PCDs es mejor que la de los Cdots a causa de las cadenas poliméricas [13]. Se realizaron estudios de estabilidad mediante ^1H -RMN con la intención de diferenciar entre los PDs y PCDs. Los espectros obtenidos cada semana (durante un mes), se muestran en la **Figura 2.13**. De

ellos, se puede asegurar que presentan una gran estabilidad debido a que no se observan cambios entre los mismos. Por lo tanto, los Cdots sintetizados tienen probablemente un pequeño núcleo carbonizado que le confiere mayor estabilidad y que no ha podido ser identificado por RMN, y a su vez, una esfera de polímero que lo rodea. La estructura híbrida les confiere ventajas a ambas especies de Cdots. Cabe aclarar que el análisis de estabilidad no alcanza como para determinar si se trata de Cdots PDs o PCDs. Indistintamente, ya sea que se trate de Cdots, PDs o de una combinación de ambos, los resultados de la caracterización estructural fueron buenos y útiles. Esta información aporta una buena base para realizar una búsqueda de su aplicación. Por ejemplo, al poseer grupos funcionales superficiales, la presencia de los mismos le confiere propiedades del tipo hidrofílicas de importancia, favoreciendo así su aplicación en organismos vivos [13].

En ese sentido, tanto los PDs como los PCDs tienen ventajas sobre otro tipo de Cdots. Ambas especies son desde el punto de vista de síntesis, amigables con el medio ambiente, de bajo costo, no tóxicos y con precursores ampliamente disponibles y fáciles de preparar [45].

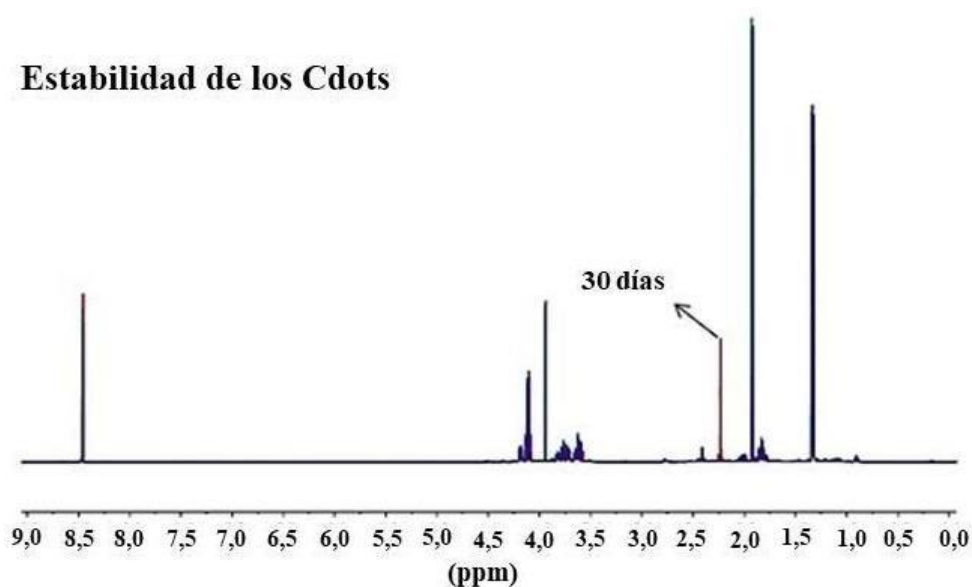


Figura 2.13: Espectros ^1H -NMR de Cdots medidos cada semana durante un mes.

2.4.3. ESTUDIO TEÓRICO DE LOS Cdots

Debido al hecho de que la dilucidación de la estructura del núcleo, basándonos únicamente en las medidas experimentales es complejo, se ha realizado un análisis teórico. Este análisis buscó definir si las moléculas determinadas constituyen Cdots del tipo PDs o PCDs. Para eso, el análisis teórico de la estructura del núcleo se orientó a las características UV-visible, lo que permitió inferir la constitución de los Cdots mediante la comparación de los resultados experimentales y las mencionadas predicciones teóricas. De la **Figura 2.2**, se conoce que experimentalmente a 270 nm aparece una banda absorción debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ [7,23]. Entonces, es de esperarse que exista una estructura central responsable de esta señal. Por ese motivo, fue necesario asegurar que los monómeros detectados o su polimerización no puedan generarla.

Parte de los cálculos fue realizado seleccionando las estructuras basadas en el análisis RMN realizado en la *Sección experimental 2.4.2* experimental. Las estructuras utilizadas para el modelado se muestran en la **Figura 2.14**.

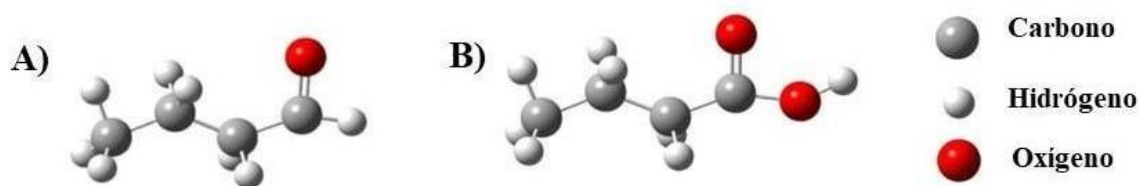


Figura 2.14: Estructura de los monómeros modelados; A) butanal, B) ácido butanoico.

Los espectros UV-visible teóricos obtenidos para las moléculas de ácido butanoico y butanal, empleando el funcional PBE, se muestran en la **Figura 2.15**. Asimismo, se realizaron los gráficos de Densidad de Estados Total (TDOS) y Densidad de Estados Proyectados (PDOS) para estas dos moléculas en las mismas condiciones de cálculo, **Figura 2.16**. Con estos dos análisis, evaluando la energía de transición entre los diferentes estados a partir de las curvas DOS y su relación con la frecuencia de Bohr, podemos estimar al grupo funcional responsable de la banda UV-visible visualizada experimentalmente. En relación a eso, la banda (tipo hombro) a los 215 nm coincide con transiciones desde las bandas p ocupadas a bandas p desocupadas. Las mismas aparecen a -0,96 eV y 4,36 eV, respectivamente, en las curvas DOS y PDOS (**Figura 2.16-A**). Este tipo de transición entre bandas p está asociada a una transición electrónica del tipo $\pi-\pi^*$ de enlaces de orbitales p, relacionados posiblemente a los enlaces **C=O** del grupo **-COOH**. Respecto a la banda en 188 nm, está más vinculada a transiciones de bandas

mixtas s y p. El solapamiento entre ellas forma estados híbridos *sp* a energías menores (aproximadamente -2,3 eV), relacionados a transiciones del tipo σ - σ^* .

Para el caso de la molécula de butanal, existen dos bandas de baja intensidad en la zona de los 204 y 221 nm, respectivamente; y otra de alta intensidad a 179 nm. El espectro UV-visible teórico para esta estructura se muestra en la **Figura 2.15-B**. Siguiendo el mismo análisis realizado para la estructura anterior, observando las curvas DOS y PDOS del butanal las dos bandas están relacionadas principalmente con transiciones entre bandas p ocupadas y desocupadas, aunque también es posible que tenga cierta contribución las bandas s. En cuanto a la última señal, la misma se corresponde con transiciones entre estados hibridizados ocupados y desocupados.

De este estudio, se puede concluir que el comportamiento UV-visible está dominado por las transiciones σ - σ^* , y no por los electrones p. Sumado a esto, las transiciones de la banda p, que aparecen a los 215 nm, no son coincidentes con las observada experimentalmente a los 270 nm. De la misma manera, se realizó el cálculo para obtener los espectros UV-visible de ambas moléculas, pero empleando el funcional híbrido B3LYP (**Figura 2.17**). Este funcional DFT es el más popular para estudiar moléculas aisladas, por lo que nos permitió determinar si un tratamiento más exacto de los efectos de correlación de intercambio puede influir de gran manera en el comportamiento de los espectros.

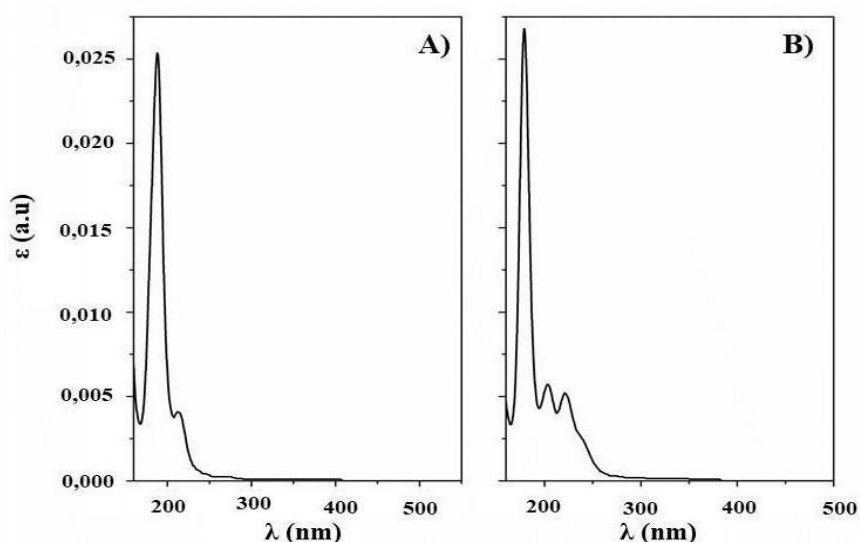


Figura 2.15: Espectro UV-visible a nivel PBE para la molécula de A) ácido butanoico y B) butanal.

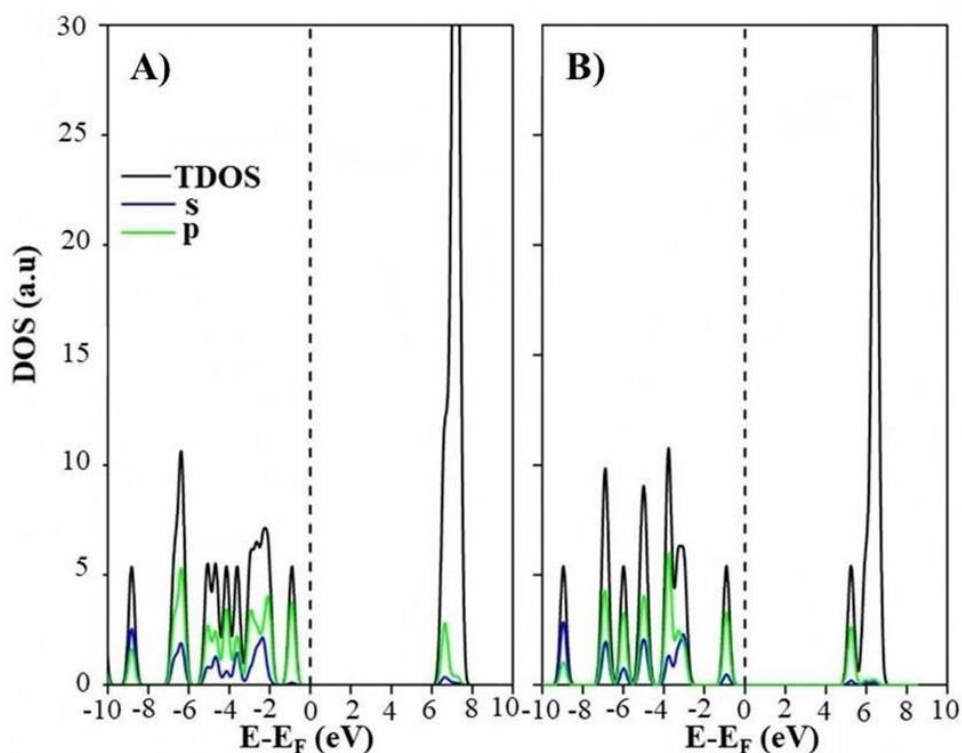


Figura 2.16: Curvas TDOS y PDOS con funcional de PBE de la molécula A) ácido butanoico, B) butanal.

El comportamiento empleando el funcional híbrido B3LYP es similar al observado utilizando el funcional PBE; con la diferencia de que las bandas presentaban un desplazamiento a longitudes de onda inferiores. Con respecto al ácido butanoico, se puede apreciar en la **Figura 2.17-A** una banda a 164 nm, que según las curvas de TDOS y PDOS, puede asociarse a una transición electrónica $\pi-\pi^*$. El rango de energía de las bandas p ocupadas presentan similitudes con las vistas en los resultados usando PBE, aunque se puede apreciar un aumento de las energías de los estados desocupados que lleva a una disminución de la longitud de onda. Luego, a 142 nm aparece una banda de alta intensidad relacionada con las transiciones $\sigma-\sigma^*$ de orbitales sp hibridizados. Para la molécula de butanal, se obtuvieron 3 bandas a 171, 150 y 137 nm, de igual manera que con la utilización del funcional PBE (**Figura 2.17-B**). Estas transiciones corresponden a la transición de electrones p (banda a 171 nm) y a la transición de electrones hibridizados para los dos últimos (150 y 137 nm). Al igual que para el ácido butanoico, las bandas se localizan a longitudes de onda más bajas debido al aumento de la diferencia entre los estados ocupados y desocupados. Las curvas de TDOS y PDOS que permite apreciarlo se muestran en la **Figura 2.18**.

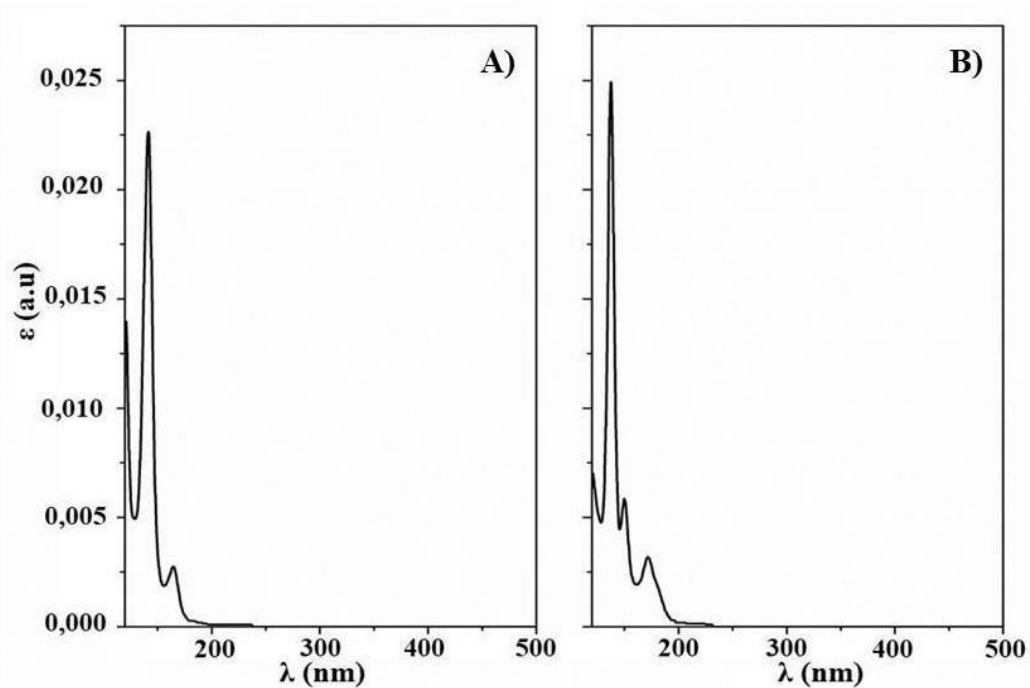


Figura 2.17: Espectro UV-visible usando el funcional B3LYP para la molécula de A) ácido butanoico y B) butanal

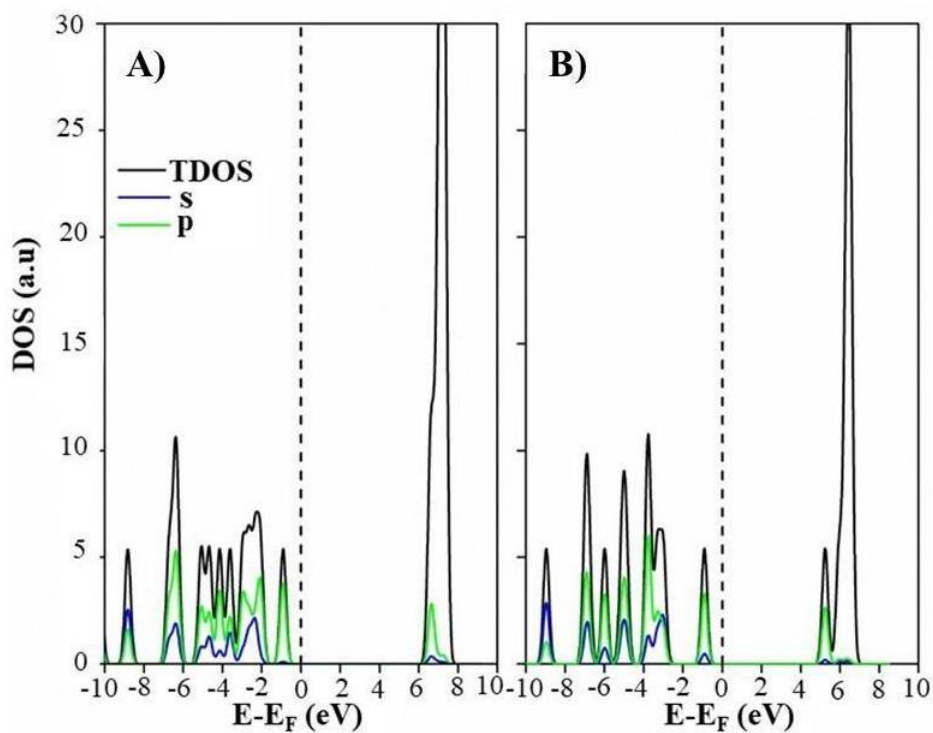


Figura 2.18: Curvas TDOS y PDOS con funcional de B3LYP de la molécula A) ácido butanoico, B) butanal.

Se puede observar que un tratamiento más exacto de la interacción de los electrones da lugar a bandas de absorción en los espectros UV-visible desplazados a longitudes de onda más bajas y que se alejan aún más de los vistos experimentalmente. En ese sentido, se evaluó cómo el efecto de la polimerización de los monómeros (ácido butanoico y butanal) puede influir en los espectros de absorción UV-visible. Para eso, se hicieron los mismos cálculos realizados anteriormente sólo con los monómeros; pero en este caso, uniendo ambas moléculas a través de puentes hidrógeno (interacciones **O-H**), como se puede ver en la **Figura 2.19**. El análisis se llevó a cabo usando el funcional PBE, a pesar de que el mismo no es tan exacto como lo es el funcional B3LYP. Siendo que las bandas de absorción se presentan a menores longitudes de onda respecto al espectro experimental cuando se utilizó el funcional PBE, es de esperarse que ocurra lo mismo y de forma más acentuada empleando el funcional híbrido, según el análisis previo. Los espectros UV-visible obtenidos se muestran en la **Figura 2.20**. Para el caso del espectro con el polímero conformado por dos monómeros ácidos, las bandas aparecen a 230 nm y 190 nm. En cambio, cuando se utiliza el polímero a partir de los monómeros ácido-aldehído, las señales principales se registran a los 216 nm y otra más intensa alrededor de los 182 nm. En ambos casos, la banda que se exige a mayor longitud de onda (menor energía) está relacionada con la transición de electrones π . Se puede apreciar que al comienzo de la polimerización se conduce a un aumento de la dispersión de los electrones de transición π , especialmente para el caso del polímero ácido butanoico-butanal. Esta observación se puede relacionar con la mayor dispersión en cuestión de energía (-2,5 - 0 eV) de los estados π (ver **Figura 2.21-A, B**). A su vez, la banda a longitudes de onda menores (mayor energía) para los dos casos, están relacionadas con los estados híbridos, y por ello, casi no se ven alteradas por la polimerización debido al comportamiento localizado de los estados sp híbridos, tal como se ve en las curvas TDOS y PDOS (**Figura 2.22**).

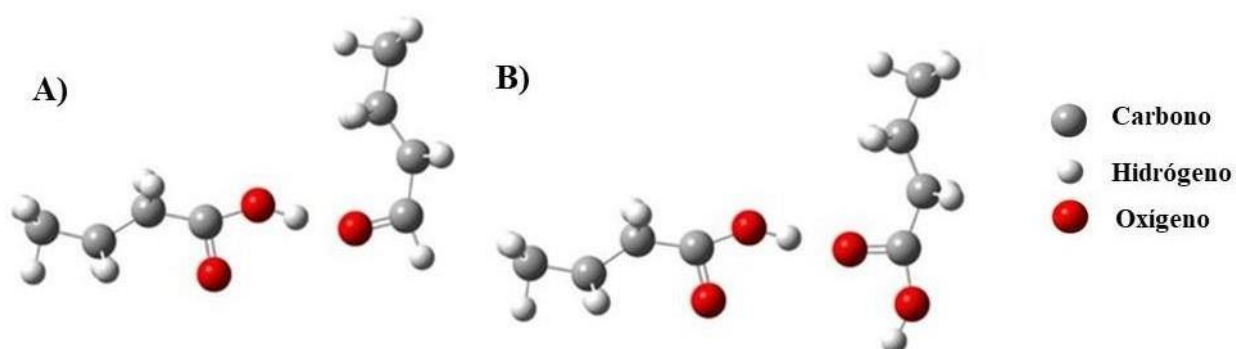


Figura 2.19: Polímeros modelados A) de ácido butanoico-butanal y B) ácido butanoico-butanoico.

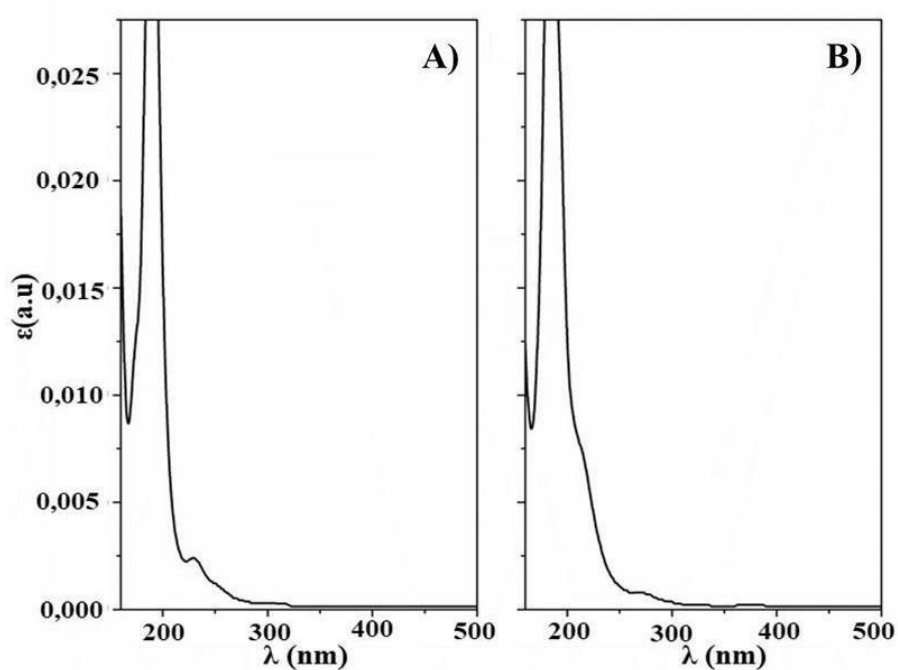


Figura 2.20: Espectros UV-visibles a nivel PBE; A) ácido butanoico-ácido butanoico, B) ácido butanoico-butanal.

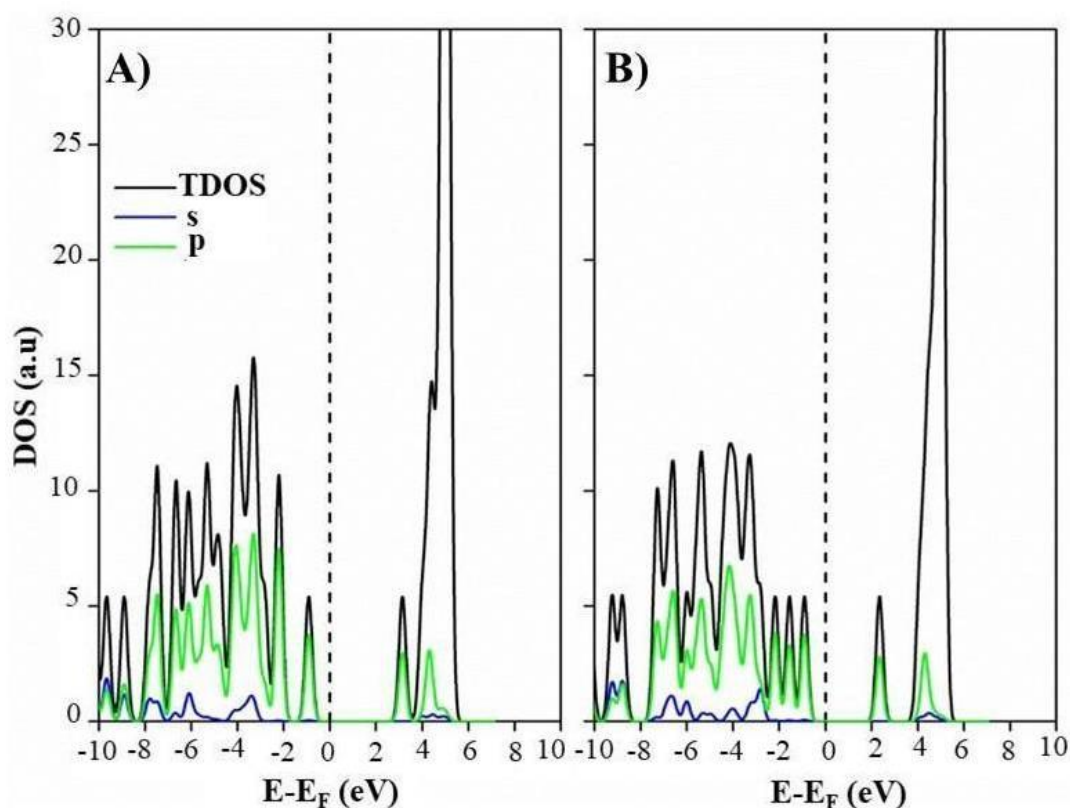


Figura 2.21: Curvas TDOS y PDOS a nivel de PBE; A) ácido butanoico-ácido butanoico, B) ácido butanoico-butanal.

A pesar de que la polimerización puede dar lugar a alguna modificación de las transiciones de los orbitales p, no hay ningún cambio significativo en la localización del pico de absorción a través de una excitación de electrones p que explique la transición electrónica π - π^* observada en los resultados experimentales UV-visible.

Desde lo experimental, es evidente que los monómeros propuestos pueden polimerizarse resultando en Cdots tipo PDs. Sin embargo, estas estructuras no permiten apreciar un espectro UV-visible coincidente con el obtenido en el laboratorio. Es por eso que es razonable pensar que, en lugar de solamente presentarse como PDs, durante la síntesis crezcan pequeños núcleos de carbono que dan lugar a PCDs. A raíz de eso, se propuso modelar el núcleo de los Cdots con estructuras aromáticas, y a partir de ellas, intentar predecir los espectros UV-visible de los mismos. Estas unidades básicas utilizadas para el modelado del núcleo son la molécula de coroneno y una pequeña molécula poliaromática, de igual manera que se realizó en trabajos anteriores [22,23]. Las estructuras propuestas se muestran en la **Figura 2.22**.

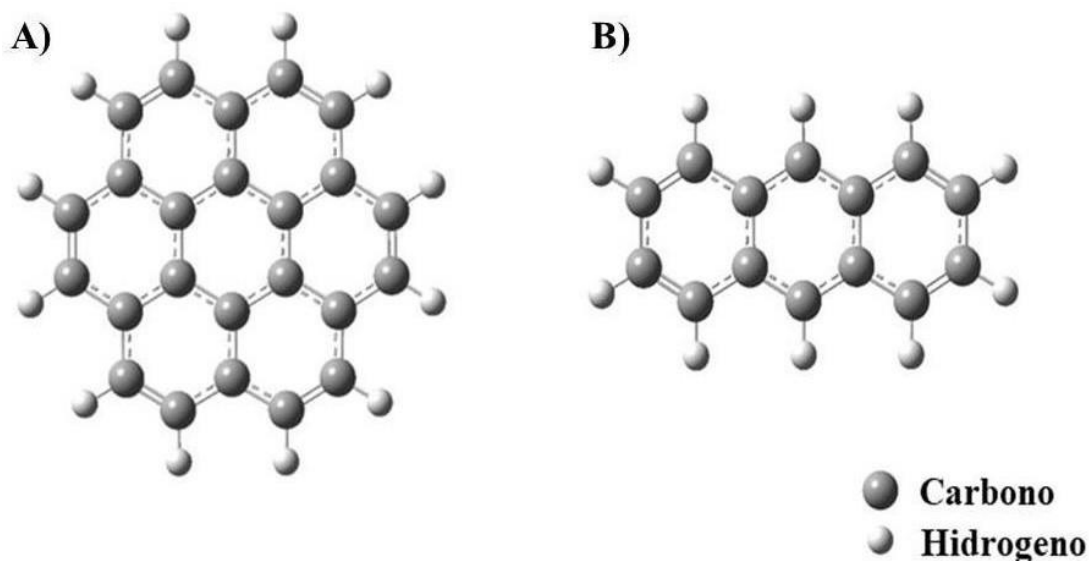


Figura 2.22: Estructuras de A) coroneno y B) antraceno, utilizadas para modelar el núcleo de los Cdots.

Los espectros UV-visible que se obtuvieron para las dos moléculas aromáticas propuestas, utilizando el funcional PBE, se muestran en la **Figura 2.23**. En el caso del coroneno, su espectro muestra una banda en la zona de 435 nm, y otra de menor intensidad a 255 nm. La banda a mayor longitud de onda, según las curvas de TDOS y PDOS de la **Figura 2.24-A**, está asociada a transiciones electrónicas del tipo π - π^* . Por otro lado, la de menor intensidad se puede justificar por transiciones de bandas p a p*. Finalmente, la contribución de los orbitales híbridos, correspondiente a la banda que se visualiza a los 237 nm (mayor energía), puede despreciarse.

Respecto al antraceno, el espectro presenta dos bandas principales en la región de los 530 nm y 355 nm. Ambas corresponden a transiciones de electrones π , como puede deducirse de las energías de transición obtenidas a partir de las curvas TDOS y PDOS (**Figura 2.24-B**). Para el caso de las otras dos bandas de absorción (a longitudes de onda menores), son causadas por transiciones de estados de valencia sp a bandas de conducción. En forma general, la principal diferencia entre las bandas de transición π - π^* de la molécula de coroneno y del antraceno, es que en el caso del coroneno ambas bandas corresponden a componentes de la función dieléctrica XX e YY en igual magnitud; mientras que para el antraceno la banda a 530 nm al componente YY y el de 355 nm a la componente XX. Esto quiere decir que, para el coroneno, la polarización en el plano de la molécula en las direcciones “x” e “y” conduce a las mismas transiciones. Caso contrario, para el antraceno la excitación de los electrones debida a la absorción de la

radiación no es isotrópica. Se puede ver que, a lo largo de la dirección de la longitud de la molécula, ésta experimenta absorción a 355 nm y a lo largo de la dirección de la amplitud, absorbe a 530 nm. Este último tipo de absorción puede explicar el pico observado experimentalmente por los Cdots, aunque la longitud de onda no es precisamente la misma.

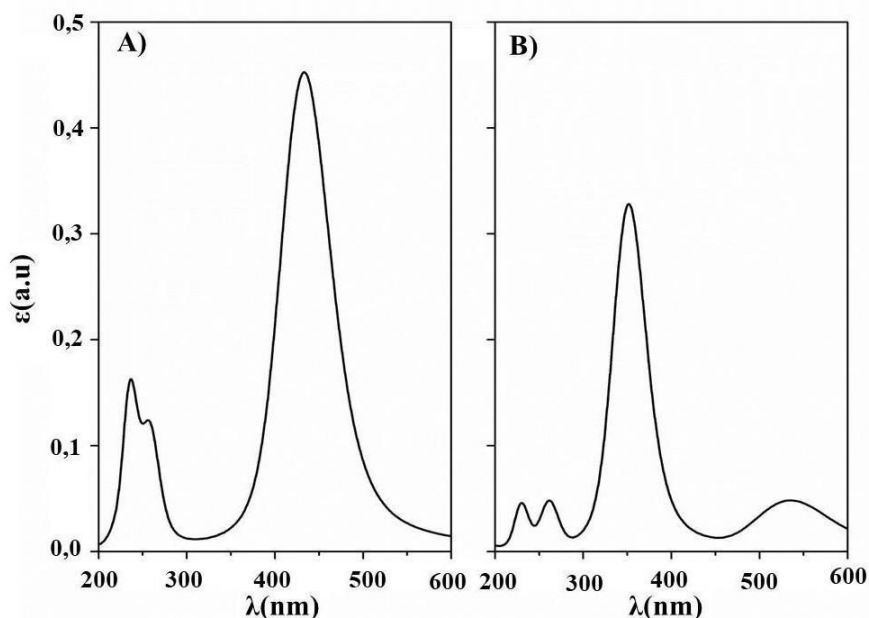


Figura 2.23: Espectros UV-visible utilizando el funcional PBE; A) coroneno, B) antraceno.

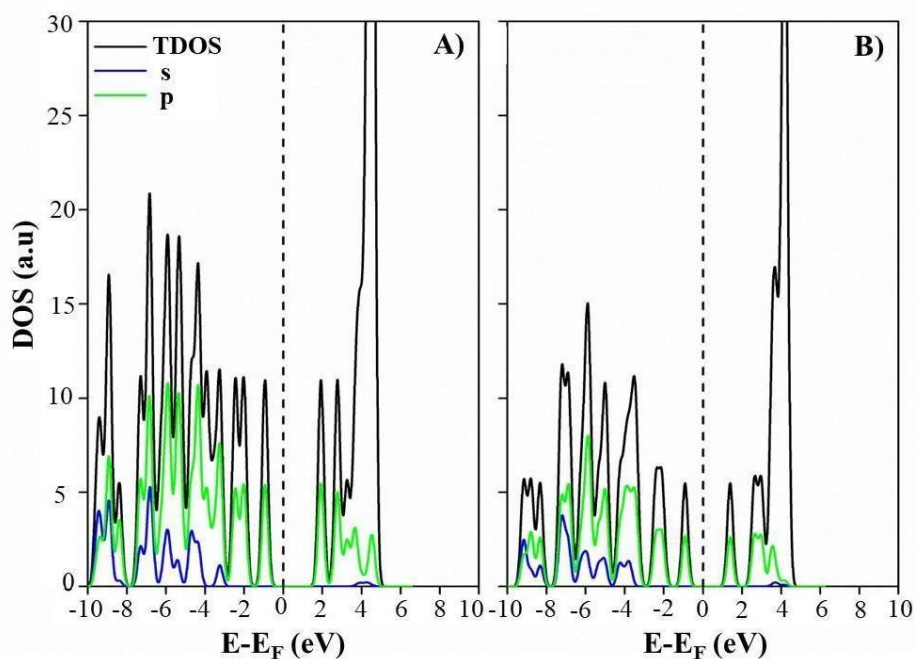


Figura 2.24: Curvas TDOS y PDOS a nivel PBE para el A) coroneno y B) antraceno.

A su vez, también se obtuvo el espectro UV-visible y las curvas de PDOS y TDOS utilizando el funcional B3LYP (**Figura 2.25 y 2.26**, respectivamente). El análisis de estas gráficas se comparó con el del funcional PBE para las moléculas de coroneno y antraceno. Con el empleo de este nuevo funcional, se observan las mismas bandas, pero en este caso, desplazadas a longitudes de onda inferiores debido al aumento en la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción. En la **Figura 2.25-B**, la banda de absorción del antraceno correspondiente a la transición π - π^* a causa de la polarización de la molécula en dirección longitudinal se encuentra a 264 nm, siendo coincidente con la zona vista experimental (270 nm). Caso contrario, para el caso del coroneno la misma se sitúa a 315 nm (**Figura 2.25-A**).

Según el análisis teórico, las estructuras poliaromáticas explican muy bien los espectros UV-visible obtenidos, afirmando el pensamiento de estructura tipo PCDs. A su vez, lo más probable es que el núcleo de los Cdots esté formado por moléculas como el antraceno, en lugar de moléculas de mayor tamaño como el coroneno [23]. Asimismo, proporciona información para asegurar que los monómeros/polímeros detectados por la RMN forman la envoltura del núcleo. Desde una descripción cualitativa, la radiación aparente es transmitida por dicha envoltura dando lugar a un Plasmón de Resonancia Superficial del núcleo.

Zhi y col. realizaron un estudio teórico similar al presentado en este capítulo [46]. Ellos reportan bandas de absorción se encuentran desplazadas hacia la región del “rojo”, comparadas con los espectros experimentales mostrados en nuestro trabajo. Esta diferencia radica en que los precursores utilizados para la síntesis de las Nps no son los mismos y, por ende, los grupos cromóforos formados, responsables de la absorción, tampoco lo son. Los estudios teórico-experimentales previos de Cdots, modelados con estructuras dopadas con nitrógeno y polímeros con grupos nitrogenados, no son adecuados para nuestro caso, ya que hemos utilizado glucosa como precursor [47,48].

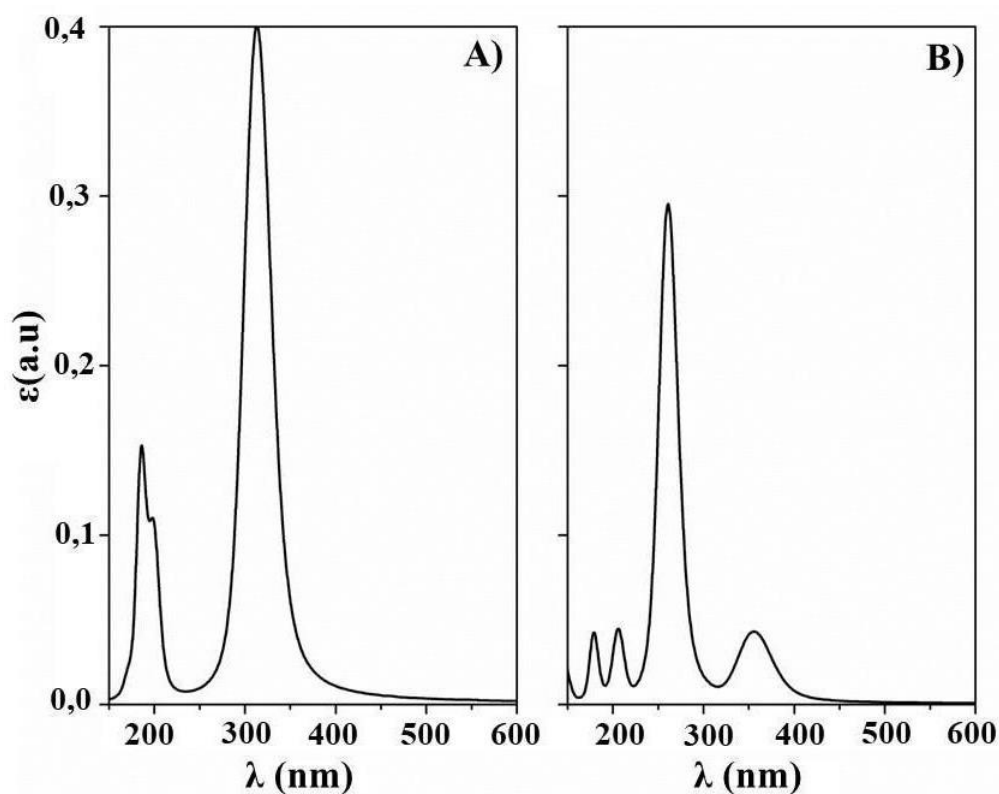


Figura 2.25: Espectros UV-visible utilizando el funcional B3LYP; A) coroneno, B) antraceno.

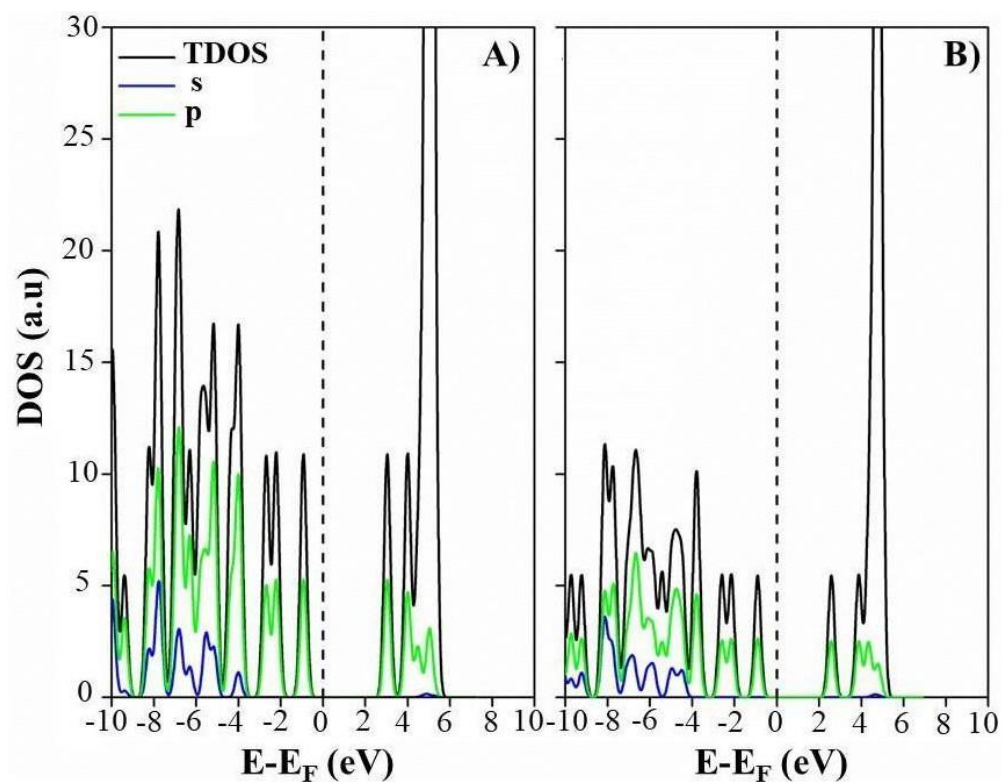


Figura 2.26: Curvas TDOS y PDOS a nivel B3LYP para el A) coroneno y B) antraceno.

Sumado al análisis teórico detallado anteriormente, también se realizó un estudio teórico de los espectros IR. En la **Figura 27** se pueden observar los espectros vibracionales IR de los monómeros, y de las moléculas de coroneno y antraceno. Mediante el análisis de los modos normales activos IR, podemos identificar qué tipo de vibración contribuye a las diferentes bandas.

En ese sentido, del espectro del ácido butanoico podemos apreciar las bandas a 1067 y 1115 cm^{-1} ; las cuales se corresponden a la flexión **O-H**, al estiramiento **C-O** y también a contribuciones del movimiento y flexión del H y estiramiento de C intermedios. Estas contribuciones se mantienen en 1359 cm^{-1} pero a su vez, también presentan algo de flexión **C=O** y estiramiento **C-O**. Luego, la banda que aparece en 1755 cm^{-1} se debe al estiramiento de **C=O** y a la flexión de **O-H**. Para la molécula de butanal, también aparecen la banda en la región de 1200-1450 cm^{-1} , en donde la banda de mayor intensidad a 1333 cm^{-1} corresponde a la flexión del H y al estiramiento del C. Finalmente, la banda en 1744 cm^{-1} se debe al estiramiento **C=O**. Para ambos casos, las bandas de absorción coinciden con las que aparecen en el espectro IR experimental de los Cdots (**Figura 2.11**).

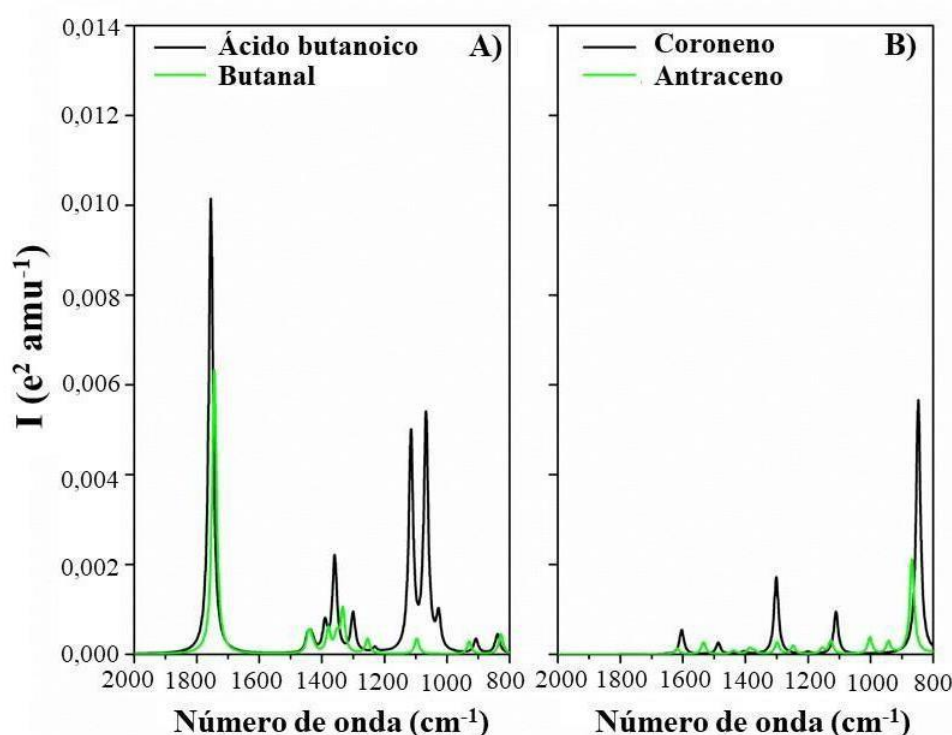


Figura 2.27: Espectros vibracionales IR en el nivel PBE para los monómeros de A) ácido butanoico(negro) y butanal (verde), y de las moléculas aromáticas B) coroneno(negro) y antraceno(verde).

A su vez, el mismo análisis se hizo para las estructuras de coroneno y antraceno, siendo éstas las estructuras usadas para modelar el núcleo. El espectro del coroneno muestra las bandas a 1111 y 1301 cm^{-1} , que corresponden a la flexión del H, sumado con las contribuciones en el modo normal posterior del estiramiento $\text{C}=\text{C}$ de los átomos de C en el centro de la molécula. Asimismo, se presentan bandas que no aparecen en los espectros de los monómeros, como lo son las que se visualizan en 1487 y 1604 cm^{-1} . Las mismas están relacionadas a los modos normales de estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$ principalmente. De igual manera, las bandas a 1002 y 1127 cm^{-1} se deben a la flexión del H en el antraceno, mientras que las vistas en 1534 y 1618 cm^{-1} se relacionan con el estiramiento $\text{C}=\text{C}$. Estas bandas se observaron en los espectros IR experimentales, asegurando la idea que el núcleo posee en su estructura enlaces conjugados $\text{C}=\text{C}$.

De la comparación del análisis mediante los espectros UV-visible e IR, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, se observa que los Cdots necesitan de las estructuras del núcleo de carbono, como así también de la envoltura polimérica que lo recubre para explicar satisfactoriamente su conformación. El actual capítulo, constituye una muy buena base para futuros estudios sobre este tipo de Cdots [46]. Aunque, para este complejo desafío, es necesaria una profunda investigación con el propósito de lograr explorar las rutas de reacción que permitan evaluar otros posibles monómeros generados a partir de la glucosa. Posibilitando, posteriormente, explorar el proceso de polimerización.

2.5. CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se describió la caracterización estructural de Carbon Dots (Cdots) mediante un análisis experimental empleando espectroscopía UV-Vis, IR y RMN, y estudios teóricos mediante cálculos DFT y TDDFT. La síntesis de Cdots se realizó utilizando glucosa como precursor y energía de microondas (ruta Bottom-up). Los Cdots obtenidos se purificaron utilizando diversas técnicas (filtración, diálisis y cromatografía).

El análisis e interpretación de los resultados experimentales mostró que la conformación de Cdots podría corresponder a estructuras PDs, PCDs o una combinación de ambos. Los resultados experimentales de RMN 1D y 2D sugirieron la presencia de dos monómeros que constituyen la estructura de los Cdots como una estructura polimérica. Se identificaron un ácido carboxílico de cuatro átomos de carbono y un

monómero con un grupo aldehído en su estructura. Las bandas observadas en los espectros UV-Vis, no pueden atribuirse a los monómeros o polímeros encontrados por RMN, ya que las estructuras que conforman la envoltura o “*shell*” son transparentes a la radiación de esta región del espectro. Se destacó una banda relacionada a transiciones π - π^* de moléculas PAH (Hidrocarburo Aromático Policíclico) con pocos anillos aromáticos, probablemente relacionada al núcleo de carbono de los Cdots. Los cálculos teóricos avalaron estos resultados a partir de los espectros UV-Vis e IR para las estructuras detectadas experimentalmente. Los cálculos IR teóricos confirmaron que los monómeros propuestos y la estructura del núcleo, son cruciales para identificar las bandas que se observan experimentalmente. De esa manera, se puede decir que los cálculos DFT y TDDFT realizados confirman la formación de PCDs.

La síntesis de Carbon Dots propuesta es una opción ventajosa debido a su bajo costo, fácil obtención, no genera residuos tóxicos y se emplea un método amigable con el medio ambiente. La caracterización estructural llevada a cabo brinda información relevante para el desarrollo de una futura aplicación analítica y/o la caracterización de otros tipos de Cdots, que presenten otras vías de síntesis y otros precursores.

2.6. REFERENCIAS

- 1- Ghoreghlou M., Esmaeili A.A., Darroudi M., Preparation of Fe₃O₄@C-dots as a recyclable magnetic nanocatalyst using *Elaeagnus angustifolia* and its application for the green synthesis of formamidines, *Applied Organometallic Chemistry*, 2021, 35(11), e6387.
- 2- Kandra R., Bajpai S., Synthesis, mechanical properties of fluorescent Carbon Dots loaded nanocomposites chitosan film for wound healing and drug delivery, *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13, 4882–4894.
- 3- Liu M.L., Bin Chen B., Li C.M., Huang C.Z., Carbon Dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications, *Green Chemistry*, 2019, 21, 449–471.
- 4- Arroyave J.M., Centurion M.E., Prías-Barragan J.J., Comparison between electrical and optical properties of Carbon Dots, silver nanoparticles and hybrid carbon/silver nanoparticles: Experimental evidence of the interaction of Carbon Dots on silver nanoparticles, *Nano-Structures & Nanoobjects*, 2020, 24, 100596.
- 5- Ríos Quintero C.D., Síntesis y caracterización de Carbon Dots a partir de una fuente renovable. Director: Jaramillo Grajales M., Trabajo de grado, Departamento de ingeniería biomédica, Universidad EIA Ingeniería Biomédica, Envigado, Colombia, 2021.
- 6- Lim S.Y., Shen W., Gao Z., Carbon quantum dots and their applications, *Chemical Society Review*, 2015, 44, 362–381.
- 7- Arroyave J.M., Springer V., Centurión M.E., Novel Synthesis Without Separation and Purification Processes of Carbon Dots and Silver/Carbon Hybrid Nanoparticles, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2019, 30, 1352–1359.
- 8- Testa C., Zammataro A., Pappalardo A., Trusso Sfrazzetto G., Catalysis with carbon nanoparticles, *RSC Adv.*, 2019, 9, 27659–27664.
- 9- Russo C., Apicella B., Ciajolo A., Blue and green luminescent carbon nanodots from controllable fuel-rich flame reactors, *Scientific Reports*, 2019, 9, 1–8.
- 10- Tian P., Tang L., Teng K.S., Lau S.P., Graphene quantum dots from chemistry to applications, *Materials Today Chemistry*, 2018, 10, 221–258.
- 11- Wu C., Chiu D.T., Highly fluorescent semiconducting polymer dots for biology and medicine, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52, 3086–3109.
- 12- Xia C., Zhu S., Feng T., Yang M., Yang B., Evolution and Synthesis of Carbon Dots: From Carbon Dots to Carbonized Polymer Dots, *Advanced Science*, 2019, 6.

- 13- Tao S., Feng T., Zheng C., Zhu S., Yang B., Carbonized Polymer Dots: A Brand New Perspective to Recognize Luminescent Carbon-Based Nanomaterials, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 5182–5188.
- 14- Zuo P., Lu X., Sun Z., Guo Y., He H., A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent Carbon Dots, *Microchimica Acta*, 2016, 183, 519–542.
- 15- Banerjee S., Wong S.S., Structural characterization, optical properties, and improved solubility of carbon nanotubes functionalized with Wilkinson's catalyst, *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124, 8940–8948.
- 16- Yang F., LeCroy G.E., Wang P., Liang W., Chen J., Fernando K.A.S., Bunker C.E., Qian H., Sun Y.P., Functionalization of carbon nanoparticles and defunctionalization-toward structural and mechanistic elucidation of carbon "Quantum" dots, *Journal of Physical Chemistry C.*, 2016, 120, 25604–25611.
- 17- Tian L., Ghosh D., Chen W., Pradhan S., Chang X., Chen S., Nanosized Carbon Particles From Natural Gas Soot, 2009.
- 18- Lotsch B.V., Dobliger M., Sehnert J., Seyfarth L., Senker J., Oeckler O., Schnick W., Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations—Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer, *Chemistry A Eur. Journal*, 2007, 13, 4969–4980.
- 19- Chen C.Y., Tsai Y.H., Chang C.W., Evaluation of the dialysis time required for Carbon Dots by HPLC and the properties of Carbon Dots after HPLC fractionation, *New J. Chem.*, 2019, 43, 6153–6159.
- 20- Barth H.G., Boyes B.E. and Jackson C., Size Exclusion Chromatography and Related Separation Techniques, *Analytical Chemistry*, 1998, 70, 12.
- 21- Liu L., Xu Z., Study of chromatographic fractions from Carbon Dots isolated by column chromatography and a binary gradient elution: Via RP-HPLC, *Anal. Methods*, 2019, 11, 760–766.
- 22- Arroyave J.M., Ambrusi R.E., Pronsato M.E., Juan A., Pistonesi M.F., Centurión M.E., Experimental and DFT Studies of Hybrid Silver/Cdots Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.*, 2020, 124, 2425–2435.

- 23- Ambrusi R.E., Arroyave J.M., Centuri3n M.E., Di Nezio M.S., Pistonesi M.F., Juan A., Pronsato M.E., Density functional theory model for Carbon Dots surfaces and their interaction with silver nanoparticles, *Physica E: Low-Dimensional Systems Nanostructures*,2019, 114, 113640.
- 24- Liu J.H., Li D.Y., He J.H., Yuan D., Li R.S., Zhen S.J., Li Y.F., Huang C.Z., Polarity-Sensitive Polymer Carbon Dots Prepared at Room-Temperature for Monitoring the Cell Polarity Dynamics during Autophagy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*,2020,12,4815–4820.
- 25- Philippidis A., Spyros A., Anglos D., Bourlinos A.B., Zboril R., Giannelis E.P., Carbon-dot organic surface modifier analysis by solution-state NMR spectroscopy, *Journal of Nanoparticle Research*,2013,15,1–9.
- 26- Mestrelab Research S.L., Analytical Chemistry Software Solutions, (n.d.). <https://mestrelab.com/> (accessed nov. 27, 2020).
- 27- Kresse G., Furthm3ller J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*,1996,54,11169–11186.
- 28- Kresse G., Furthm3ller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*,1996,6, 15–50.
- 29- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*,1996,77,3865–3868.
- 30- Paier J., Marsman M., Kresse G., Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals? *J. Chem. Phys.*,2007,127,024103.
- 31- Joubert S., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*,1999,59,1758–1775.
- 32- Monkhorst H.J., Pack J.D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*,1976,13, 5188–5192.
- 33- Frolkovic P., Numerical recipes: The art of scientific computing, *Acta Appl. Math.*,1990,19,297–299.
- 34- Schwartz A.T., *The Periodic Table: Its Story and Its Significance* (Eric R. Scerri), *J. Chem. Educ.*,2007,84,598.
- 35- Zhao M., Yang F., Xue Y., Xiao D., Guo Y., A Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots, *ChemPhysChem*,2014,15,950–957.

- 36- Feng J., Dong H., Yu L., Dong L., The optical and electronic properties of graphene quantum dots with oxygen-containing groups: A density functional theory study, *Journal of Mater. Chem. C*,2017,5, 5984–5993.
- 37- Togo A., Tanaka I., First principles phonon calculations in materials science, *Scr. Mater.*,2015,108,1–5.
- 38- Skelton J.M., Burton L.A., Jackson A.J., Oba F., Parker S.C.,Walsh A., Lattice dynamics of the tin sulphides SnS₂, SnS and Sn₂S₃: Vibrational spectra and thermal transport, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,2017,19,12452–12465.
- 39- Yang H.L., Bai L.F., Geng Z.R., Chen H., Xu L.T., Xie Y.C., Wang D.J., Gu H.W., Wang X.M., Carbon quantum dots: Preparation, optical properties, and biomedical applications, *Materials Today Advances*,2023,18, 100376.
- 40- Yang M., Li H., Liu J., Kong W., Zhao S., Li C., Huang H., Liu Y., Kang Z., Convenient and sensitive detection of norfloxacin with fluorescent Carbon Dots, *Journal of Materials Chemistry B*,2014,2, 7964-7970.
- 41- NMR Data Interpretation Explained: Understanding 1D and 2D NMR Spectra of Organic Compounds and Natural Products | Wiley, (n.d.). <https://www.wiley.com/en-us/NMR+Data+Interpretation+Explained%3A+Understanding+1D+and+2D+NMR+Spectra+of+Organic+Compounds+and+Natural+Products> -p-9781118370223. (accessed June 23, 2020).
- 42- Bagno A., Rastrelli F., Saielli G., Prediction of the 1-H and 13-C NMR spectra of α -D-glucose in water by DFT methods and MD simulations, *J. Org. Chem.*,2007,72,7373–7381.
- 43- Liu X., Li H.B., Shi L., Meng X., Wang Y., Chen X., Xu H., Zhang W., Fang X., Ding T., Structure and photoluminescence evolution of nanodots during pyrolysis of citric acid: From molecular nanoclusters to carbogenic nanoparticles, *J. Mater. Chem. C*,2017,5,10302–10312.
- 44- Tao S., Zhu S., Feng T., Xia C., Song Y., Yang B., The polymeric characteristics and photoluminescence mechanism in polymer Carbon Dots: A review, *Mater. Today Chem.*,2017,6,13–25.
- 45- Hill S.A., Benito-Alifonso D., Morgan D.J., Davis S.A., Berry M., Galan M.C., Three-minute synthesis of sp³ nanocrystalline Carbon Dots as non-toxic fluorescent platforms for intracellular delivery, *Nanoscale*,2016,8, 18630–18634.

- 46- Zhi B., Yao X., Wu M., Mensch A., Cui Y., Deng J., Duchimaza-Heredia J.J., Trerayapiwat K.J., Niehaus T., Nishimoto Y., Frank B.P., Zhang Y., Lewis R.E., Kappel E.A., Hamers R.J., Fairbrother H.D., Orr G., Murphy C.J., Cui Q., Haynes C.L., Multicolor polymeric Carbon Dots: synthesis, separation and polyamide-supported molecular fluorescence, *Chem. Sci.*, 2021, 12, 2441–2455.
- 47- Vallan L., Urriolabeitia E.P., Rui Pérez F., Matxain J.M., Canton-Vitoria R., Tagmatarchis N., Benito A.M., Maser W.K., Supramolecular-Enhanced Charge Transfer within Entangled Polyamide Chains as the Origin of the Universal Blue Fluorescence of Polymer Carbon Dots, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 12862–12869.
- 48- Hola K., Sudolska M., Kalytchuk S., Nachtigallova D., Rogach A.L., Otyepka M., Zboril R., Graphitic Nitrogen Triggers Red Fluorescence in Carbon Dots, *ACS Nano*, 2017, 11, 12402–12410.

CAPÍTULO III

Análisis teórico de la interacción entre Cdots y nanopartículas de plata

3.1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de plata (AgNps) y Cdots, han destacado desde hace un tiempo por sus importantes características físico-químicas. Las AgNps son conocidas principalmente por su función como bactericidas, en procesos de higiene y desinfección [1]. Aunque frecuentemente han sido utilizadas en el área de electroquímica aprovechando sus excelentes propiedades [1]. *Amare y col.* utilizaron estas nanopartículas para mejorar las prestaciones analíticas de un electrodo de pasta de carbono en la determinación de Cd y Pb en aguas de efluentes [3]. A su vez, también se han aplicado en la determinación de H₂O₂ en industrias de tipo biológico para monitoreos [4]. En el caso de los Cdots, debido a su tamaño menor a 10 nm, se han utilizado en áreas como la medicina, almacenamiento de energía, circuitos de electrónica avanzada, etc. Del mismo modo, también han sido empleados para modificar sensores utilizados en la determinación de compuestos, y contaminantes. Por ejemplo, *A. Simpson y col.* modificaron un electrodo de carbono vítreo con Cdots, y por medio de Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada (SWASV), se llevó a cabo la determinación de metales pesados en agua [5]. En otro trabajo se reporta el uso de compuestos fluorescentes y Cdots para desarrollar un sensor que permitió determinar fenitrothion (pesticida) en jugos de naranja [6].

Los nanocompuestos formados por dos o más nanomateriales, denominados híbridos, suelen tener propiedades más acentuadas respecto a los nanomateriales individuales [7-9]. A raíz de esto, científicos han buscado comprender el comportamiento o interacción físico-química entre los mismos desde un punto de vista teórico y/o experimental [10]. El análisis teórico permite profundizar el conocimiento sobre las fuerzas de enlace, comparar sus resultados con los obtenidos experimentalmente, además de posibilitar la evaluación de la aplicabilidad previa a su síntesis, entre otras cosas [11]. Inicialmente, antes de comenzar el análisis del nanocompuesto híbrido, es necesario conformar una estructura optimizada de los sustratos. En el caso de los Cdots, su estructura ha sido modelada de diferente manera. En el **Capítulo II** de esta Tesis se detalló el estudio de caracterización estructural de los Cdots modelando su núcleo con estructuras poliméricas, conformadas por monómeros de ácido carboxílico y aldehído. Asimismo, existe una gran cantidad de trabajos que estudiaron las propiedades electrónicas y ópticas de los Cdots, obtenidas tanto teórica como experimentalmente [12- 14]. Por otro lado, *Jadoon y col.* emplearon estructuras simples de hidrocarburos

aromáticos policíclicos, como la molécula de coroneno. Esto se ha usado para modelar estructuras similares a los Cdots, como es el caso de los Puntos Cuánticos de Grafeno [15]. Este tipo de nanocompuesto suele ser representado como una estructura similar a una única capa del grafito [16]. Por el contrario, los Cdots son estructuralmente más complejos dada su forma esférica, por lo que comprender sus propiedades físicas y químicas es todo un reto. Sin embargo, el interior de los Cdots suele presentar una estructura grafitica, constituida por varias capas de grafeno que interactúan físicamente entre sí [17]. Por esa razón, es razonable pensar que se podría modelar cada una de estas capas con la molécula de coroneno, dado que la superficie de ésta interactúa físicamente con la que le sigue sin afectar a la estructura electrónica [18,19]. Por lo tanto, a pesar de que los GQDs son diferentes a los Cdots, el razonamiento mencionado fue adecuado para modelar a estos últimos. Lo mismo se demostró al predecir una banda en la zona ultravioleta a 262 nm, coincidente con las medidas experimentales de los Cdots a los 265 nm [20]. A raíz de ello, es posible constituir un entorno físico-químico apropiado para estudiar las interacciones entre superficies de Cdots y nanoestructuras metálicas.

De acuerdo a lo mencionado, se han estudiado las interacciones entre clusters de Ag_n y el coroneno; permitiendo analizar su función en la determinación de analitos gaseosos, de su aplicación como sensor electroquímico de glucosa, H_2O_2 , trinitrotolueno, p-nitrofenol e isómeros de nitroanilina [21-24]. Sin embargo, éstos fueron realizados en ausencia de grupos funcionales sobre la superficie del coroneno, lo cual no sería correcto sabiendo que los Cdots sí los presenta en la realidad [25]. Adicionalmente, es de esperarse que estos grupos sean importantes para la unión potencial entre la plata y los Cdots, y por ende también en las características del sistema [26,27]. Utilizando la Teoría de la Densidad del Funcional (DFT) es posible realizar cálculos para evaluar la interacción de sistemas Ag_n con coroneno (con y sin grupos funcionales en su superficie), de tal manera de analizar el rol de los grupos funcionales en el anclaje con la plata. Los resultados se utilizarán para analizar potenciales aplicaciones del nanomaterial $Ag@Cdots$. Así es el caso del siguiente capítulo, en donde se evalúa la interacción de éste con el metal Cd.

3.2. OBJETIVOS

Utilizando el método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), se pretende evaluar la interacción que presentan las nanopartículas de plata (AgNps) depositadas sobre la superficie de Cdots funcionalizados y sin funcionalizar. Además, se estudiará la estabilidad y estructura del material híbrido (Ag@Cdots) como así también la influencia de los grupos funcionales oxigenados presentes en los Cdots al fijar los cluster de Ag_n. Se pretende analizar la estructura electrónica, la distribución de cargas y los enlaces entre ambos nanomateriales.

3.3. MODELO TEÓRICO

Para modelar las estructuras se utilizaron moléculas de coroneno (con y sin grupo epoxi) y un cluster de Ag_n de pequeño tamaño (n=1-3). Los cálculos DFT fueron realizados utilizando el Paquete de Simulación Vienna Ab-initio (VASP), el cual utiliza un conjunto base de ondas planas y un método de superceldas periódicas [28,29]. Por otro lado, se empleó el funcional de Aproximación por Gradiente Generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), y el método de Onda Aumentada Proyectada (PAW) para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham [30-32]. En el caso de la expansión del conjunto base de ondas planas, se utilizó una energía de corte de 500 eV con un esquema gamma-centrado de Monkhorst-Pack, y una malla de 1 x 1 x 1 puntos k para resolver la integración en la zona de Brillouin [33]. Luego, para configurar los estados electrónicos con ocupaciones parciales cercanos al nivel de Fermi (E_f) se empleó una aproximación gaussiana con un ancho de 0,05 eV.

Las estructuras propuestas fueron optimizadas minimizando la energía total de la supercelda, para ello se usó un algoritmo de gradiente conjugado para relajar los iones hasta que converjan dentro de 10⁻⁶ eV y a su vez, las fuerzas de cada ion fueran inferiores a 0,01 eV. Å⁻¹ [34]. Además, se adoptó el método de Grimme DFT-D2 para considerar las interacciones de van der Waals [35].

Las estructuras del coroneno (con y sin grupo funcional) usadas para modelar las superficies de los Cdots, se optimizaron en una caja de 30 x 30 x 30 Å, de la misma manera que investigaciones anteriores lo realizaron con el modelo de GQDs [36,37]. Respecto al grupo funcional a adicionar, una gran variedad de trabajos experimentales afirma que los Cdots presentan en su superficie grupos oxigenados, tales como grupos carboxílicos, grupos de alcoholes, carbonilos y éteres, entre otros [20,38-40]. En este

caso, se escogió al grupo epoxi para simplificar el modelo como así también, la realización de los cálculos. El mismo se utilizó como aproximación del efecto que los grupos oxigenados tienen en la interacción entre la plata y la superficie de los Cdots funcionalizados y, por otro lado, estudiar si es adecuado incluirlos sobre los anillos aromáticos del coroneno, sin necesidad de adicionar otro tipo de defecto. Por otro lado, se estudiaron las interacciones entre los clusters de plata y el coroneno usando la misma celda de caja. Los resultados obtenidos para el modelo seleccionado Ag₁/Coroneno, se compararon con los del sistema Ag₁/grafeno en una supercelda de grafeno de 32 átomos y una malla de 4 x 4 x 4 puntos k. La diferencia de energía de enlace de la plata y de la distancia Ag-C para ambos modelos fue del 3 y 8%, respectivamente; siendo valores con muy buena concordancia.

La **Ec.1**, mostrada a continuación, se utilizó para calcular la Energía de enlace del cluster de Ag sobre la superficie de los Cdots.

$$E_{enlace} = E(Ag_n + Cdot) - E(Ag_n) - E(Cdot) \quad (1)$$

Siendo **E(Ag_n + Cdot)**, **E(Ag_n)** y **E(Cdot)** las energías totales del cluster Ag_n adsorbido en la superficie del Cdot (funcionalizada y sin funcionalizar), el cluster de Ag_n aislado, y la estructura del Cdot, respectivamente. Un valor de E_{enlace} (adsorción) negativa corresponde a una adsorción estable del cluster de Ag_n sobre la superficie del Cdot.

Por otro lado, se implementó el análisis de Bader para calcular las cargas electrónicas de los átomos y, de esa manera, lograr estudiar la distribución de las cargas antes y después de la adsorción de los clusters de Ag [41]. Los mismos fueron complementados realizando las gráficas de isosuperficies con los valores de diferencia de carga ($\Delta\rho$), calculados según la **Ec.2**.

$$\Delta\rho = \rho_{Ag_n/Cdot} - \rho_{Cdot} - \rho_{Ag_n} \quad (2)$$

Donde $\rho_{Ag_n/Cdot}$ representa la densidad de carga del sistema formado por el cluster Ag_n adsorbido en las superficies de Coroneno funcionalizado y sin funcionalizar; mientras que ρ_{Cdot} y ρ_{Ag_n} , indican la densidad de carga de las superficies de Cdot sin clusters adsorbidos y el cluster Ag_n aislado, respectivamente.

Para el estudio de la estructura electrónica, al nivel teórico PBE, se realizaron las curvas de Densidad de Estados Total (TDOS) y la Densidad de Estados Proyectados (PDOS). En este sentido, se analizó cualitativamente los enlaces entre los átomos

utilizando el concepto de Solapamiento de Orbitales (OP) y Orden de Enlace (BO), para lo cual se implementó el método DDEC6 [42,43]. Esto permite comparar el enlace entre los pares de átomos con diferentes configuraciones o entornos químicos.

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1. OPTIMIZACIÓN DE LOS CLUSTERS

Las geometrías de los clusters fueron evaluadas a partir de estudios teóricos que reportan la estructura, estabilidad y propiedades físicas de clusters aislados de Ag_n [44-46]. Los valores de Energía de enlace (E_b), Energía de enlace normalizada ($E_b/\text{átomo}$) y las longitudes promedio de los enlaces, fueron calculados para los sistemas optimizados con los clusters Ag_n ($n=2,3$). Para ello, se usó la **Ec.3**; en donde E_{Ag_n} es la energía del cluster Ag_n aislado, y el término E_{Ag} se corresponde al valor de energía del átomo de Ag aislado, siendo n el número de átomos del cluster. Los cálculos energéticos se realizaron en una celda cubica de 30 Å, de tal manera de evitar la interacción entre imágenes de celdas periódicas.

$$E_b = E_{\text{Ag}_n} - nE_{\text{Ag}} \quad (3)$$

El proceso de relajación de los clusters se evaluó empleando dos métodos diferentes de corrida, Gaussiana (G) y Methfessel-Paxton (MP) de orden uno; debido a que no es recomendable aplicar el Gaussiano a metales, debido a las malas estimaciones en cuestión de energía. Los valores de amplitud de corrida (σ) probados fueron 0,05 y 0,2 eV, para poder descartar la influencia de estos parámetros en la estructura geométrica y en la energía.

En la Tabla 3.1 se visualizan los resultados de mayor relevancia. Ambos métodos presentaron valores muy similares de energía de enlace, siendo los valores de E_b/n levemente inferiores (en valor absoluto) para el clúster de mayor tamaño. La distancia media de enlace ($d_{\text{Ag-Ag}}$), disminuye a medida que el tamaño del cluster aumenta, reflejando una interacción más débil entre los átomos de Ag, tal como sugieren los valores de energía.

<i>Método</i>	<i>N</i>	<i>Geometría</i>	<i>E_b (eV)</i>	<i>E_b/n</i>	<i>d_{Ag-Ag}(Å)</i>
<i>G_{σ=0,05}</i>	2	Lineal	-1,76	-0,88	2,58
	3	Triangular	-2,53	-0,84	2,73
<i>G_{σ=0,20}</i>	2	Lineal	-1,76	-0,88	2,58
	3	Triangular	-2,60	-0,87	2,73
<i>MP_{σ=0,05}</i>	2	Lineal	-1,76	-0,88	2,58
	3	Triangular	-2,53	-0,84	2,73
<i>MP_{σ=0,20}</i>	2	Lineal	-1,76	-0,88	2,58
	3	Triangular	-2,61	-0,87	2,73

Tabla 3.1.: Cálculos de energías y distancia de enlace para las geometrías de los clusters Ag_n ($n=2,3$) con los métodos estudiados.

3.4.2. MODELADO DE Ag@Cdots

3.4.2.1. ESTABILIDAD Y ESTRUCTURA GEOMÉTRICA

La estabilidad del Ag@Cdots se investigó a partir del estudio de la adsorción de los clusters de Ag_n sobre la superficie del coroneno (funcionalizado y sin funcionalizar). En la **Figura 3.1.** se muestran las estructuras de las moléculas que representan al Cdot sin funcionalizar (Cor) y funcionalizado (Coroneno + grupo epoxi, Cor-E), luego de la optimización. Para ambos sistemas, los posibles sitios de adsorción para los clusters fueron evaluados minimizando la energía, relajando a cada uno de los átomos y obteniendo así, el sitio más estable para cada uno de los sistemas. Estas estructuras optimizadas se muestran en la **Figura 3.2.**

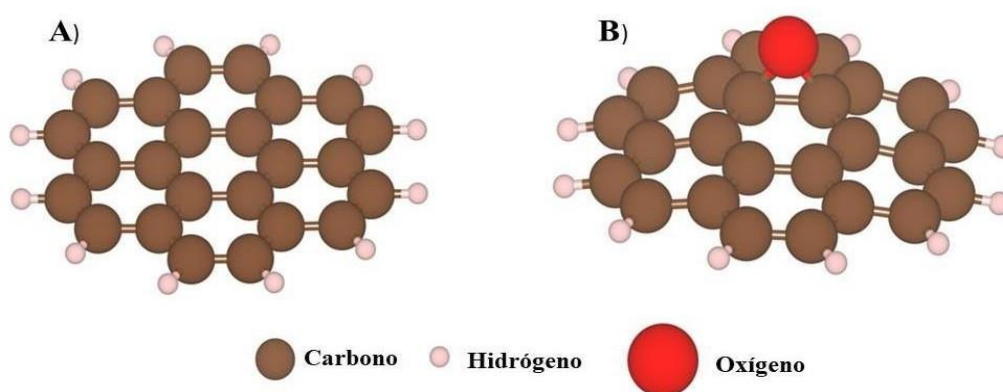


Figura 3.1.: Estructura optimizadas de los sistemas A) Cor y B) Cor-E.

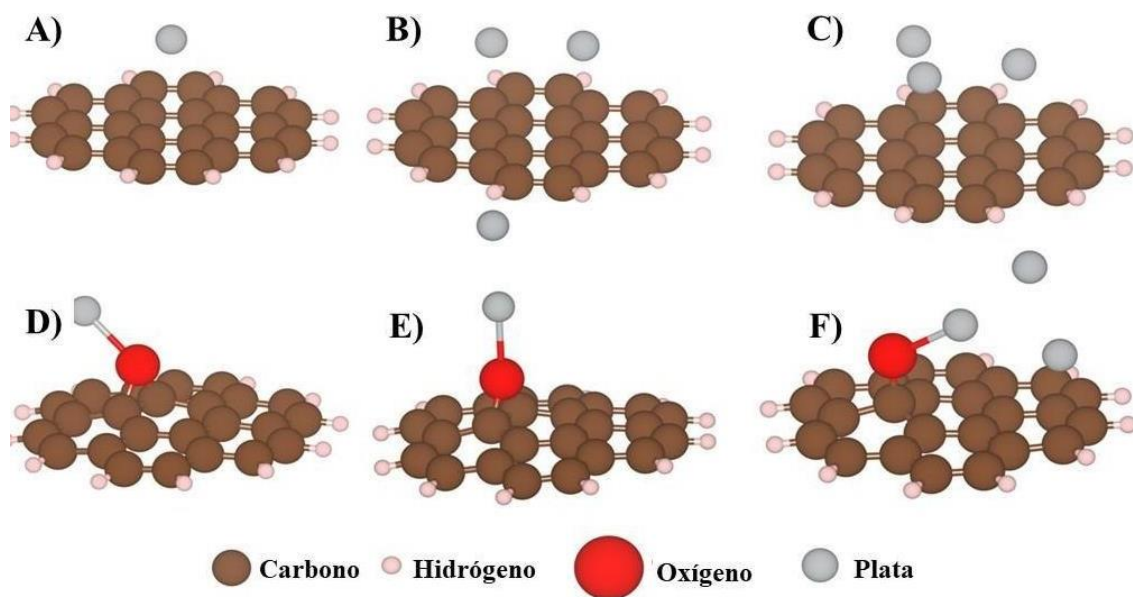


Figura 3.2: Estructuras optimizadas de los clusters Ag_n ($n=1-3$) sobre el Cor y Cor-E; A) Ag_1 /Cor, B) Ag_2 /Cor, C) Ag_3 /Cor, D) Ag_1 /Cor-E, E) Ag_2 /Cor-E y F) Ag_3 /Cor-E.

En la **Figura 3.1** se observó que la adición del grupo epoxi no afectó la estructura del Coroneno, ya que conserva las distancias de enlace **C-C** y **C-H** de 1,43 Å y 1,09 Å, respectivamente. Estos resultados coincidieron con trabajos previos [37,47,48]. El único cambio apreciable fue una ligera distorsión por parte del sustrato (Coroneno) al momento de funcionalizarse, presentándose una distancia de enlace **C-C** cercana a 1,46 Å en el anillo próximo al grupo epoxi, y una distancia **C-O** de 1,44 Å. La distancia de los enlaces **C-H** no se vio alterada. Adicionalmente, de la **Figura 3.2 (A-C)** se pudo ver que la adición de clusters de Ag no influyó en la estructura del Coroneno, debido a que las distancias **C-C** y **C-H** se mantuvieron iguales. Por el contrario, en los sustratos Cor-E (**Figura 3.2 D-F**) se logró apreciar ciertos cambios en la estructura, principalmente sobre el grupo funcional oxigenado, donde la distancia de enlace **C-O** se vio afectada entre un 5% y un 9%. Para el caso de la inclusión del cluster Ag_3 , (**Figura 3.2-F**) el átomo de oxígeno se desplazó del sitio “puente” (enlace entre dos átomos de C) al sitio superior (encima del átomo de C).

En la Tabla 3.2, se expusieron los valores de energía de enlace (E_b) del átomo de Ag más cercano a los clusters Ag_n con el correspondiente átomo de C (O) del sustrato Cor (Cor-E); a su vez también se calculó la distancia entre estos. Para el caso del monómero Ag_1 adsorbido sobre el Coroneno, la energía de enlace tuvo alta concordancia con la que se puede encontrar en el caso del átomo de plata sobre la superficie del grafito [49].

Sistema

<i>n</i>	Ag_n/Cor		Ag_n/Cor-E	
	E_b (eV/at.)	Distancia (Å)	E_b (eV/at.)	Distancia (Å)
1	-0,31	3,25	-0,41	2,27 (O)
2	-0,24	3,07	-0,20	2,30 (O)
3	-0,25	3,07	-0,69	2,12 (O)

Tabla 3.2: Energías de enlace de los cluster Ag_n sobre Coroneno funcionalizado (con grupo epoxi) y sin funcionalizar; además de las distancias entre n átomo de Ag y el átomo de Coroneno más cercano.

Los valores de E_b y la distancia de enlace para los sistemas de Coroneno sin funcionalizar fueron compatibles con una interacción del tipo física, al igual que lo informado anteriormente para la adsorción de plata sobre el grafito [49]. A su vez, los valores de la distancia de enlace entre la Ag y el Coroneno coincidieron con trabajos ya publicados [21,49]. Las distancias mayores a los 3 Å, indican que las interacciones para los sistemas Ag_n/Cor son tipo dispersión, causadas por fuerzas de van der Waals. Esta tendencia también fue comprobada al observar que la contribución de la energía de dispersión sobre el valor de la energía total, representó un valor cercano al 100%. Por otro lado, el comportamiento fue diferente cuando se adicionó el grupo epoxi sobre la superficie del Coroneno. En este caso, la contribución de la energía de dispersión contribuyó en un valor comprendido entre 27% y 57%, indicando que la interacción tiene una naturaleza química más importante. Con respecto a los enlaces entre la Ag (cluster Ag₁ y Ag₃) y el Coroneno (sobre el O), se observó que la distancia disminuye y la energía de unión se vuelve más negativa. En base a esto podemos decir que los nanomateriales compuestos Ag_n/Cor-E presentaron el siguiente orden de estabilidad: Ag₃/Cor-E > Ag₁/Cor-E > Ag₂/Cor-E. Aunque hay que recordar que el sistema Ag₃/Cor-E presentó una distorsión del grupo funcional epoxi.

3.4.2.2. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ANÁLISIS DE ENLACE

La estructura electrónica de los sistemas se analizó con el fin de obtener una mejor comprensión de la adsorción de los clusters sobre el Coroneno (sin funcionalizar y funcionalizado). Entre los estudios realizados, se evaluó la TDOS y PDOS sobre los átomos de C, O y Ag para los sustratos con y sin clusters adsorbidos (**Figura 3.3-3.5 2.31-2.33**). Con respecto al sistema Ag_1/Cor , los estados del cluster de Ag_1 aislado y del Coroneno cambian en el sistema Ag_1/Cor (**Figura 2.31 3.3 A-C**). A pesar de esto, no existen pruebas claras de interacción entre la plata y el carbono. Aunque se apreciaron cambios en la forma y posición de dichos picos, los mismos no se encontraban muy solapados entre sí. Lo antes mencionado se dedujo a partir de la comparación de los estados proyectados de Ag y C; y a su vez, con los cálculos de parámetros químicos y electrónicos mostrados posteriormente con el análisis poblacional. Al utilizar los cluster Ag_2 y Ag_3 , se observó el mismo comportamiento (**Figura 2.32 3.4 y 3.5 2.33**).

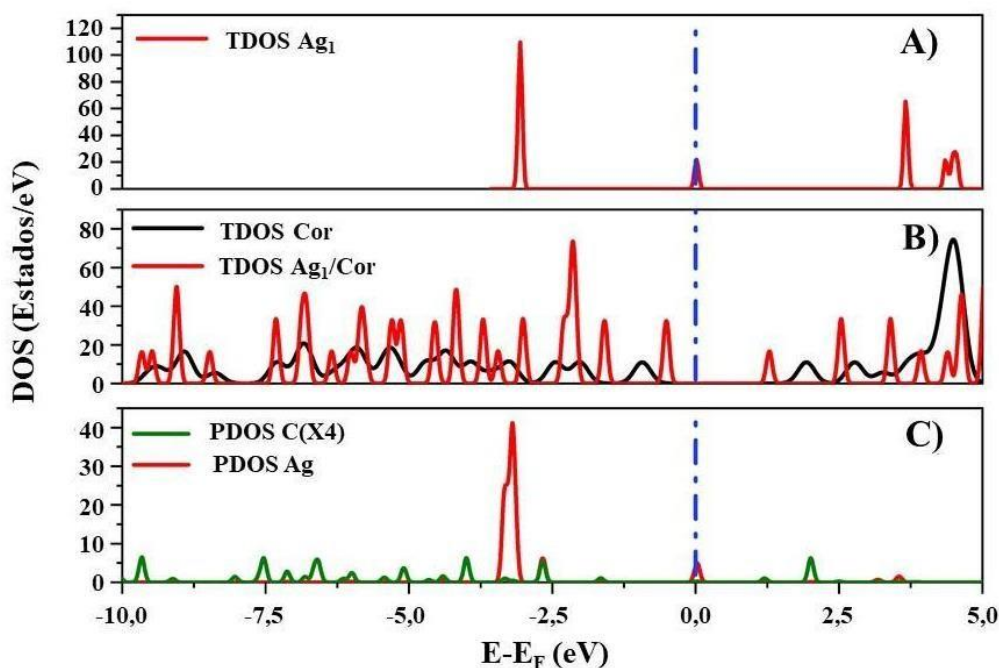


Figura 3.3: Curvas TDOS del A) cluster Ag_1 aislado, B) Coroneno aislado y sistema Ag_1/Cor y C) proyecciones sobre los átomos de C y Ag del sistema.

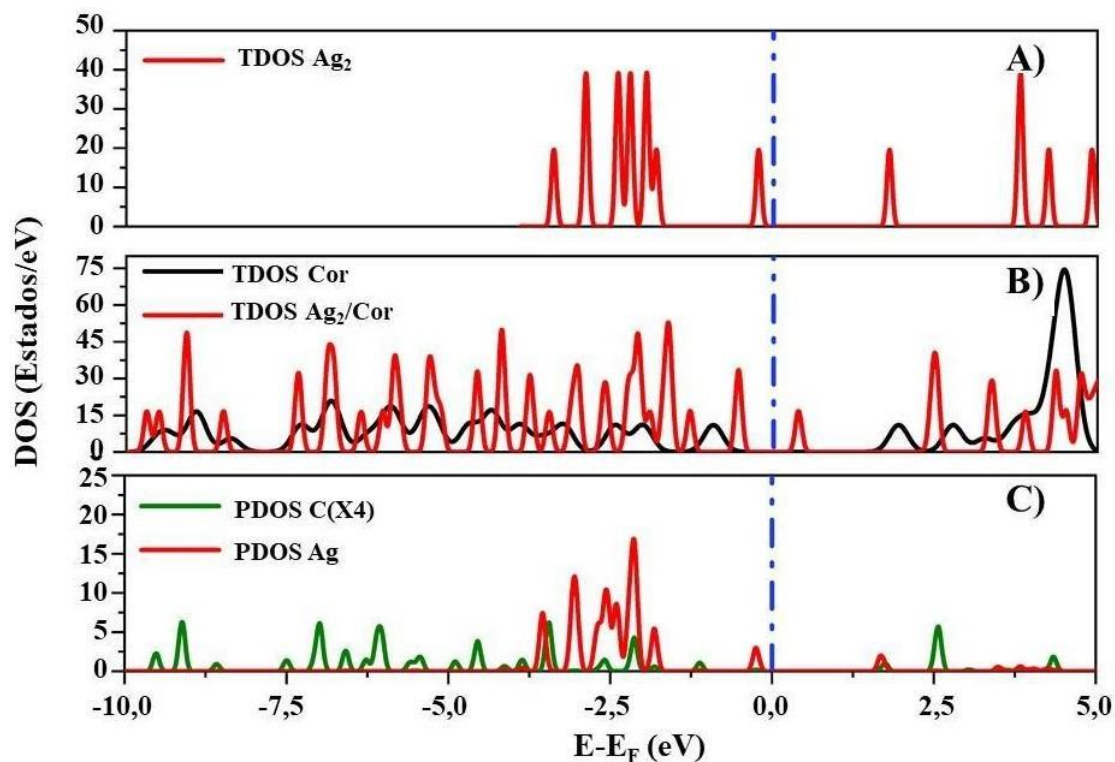


Figura 3.4: Curvas TDOS del A) Cluster Ag_2 aislado, B) Coroneno aislado y sistema Ag_2/Cor y C) proyecciones sobre los átomos de C y Ag del sistema.

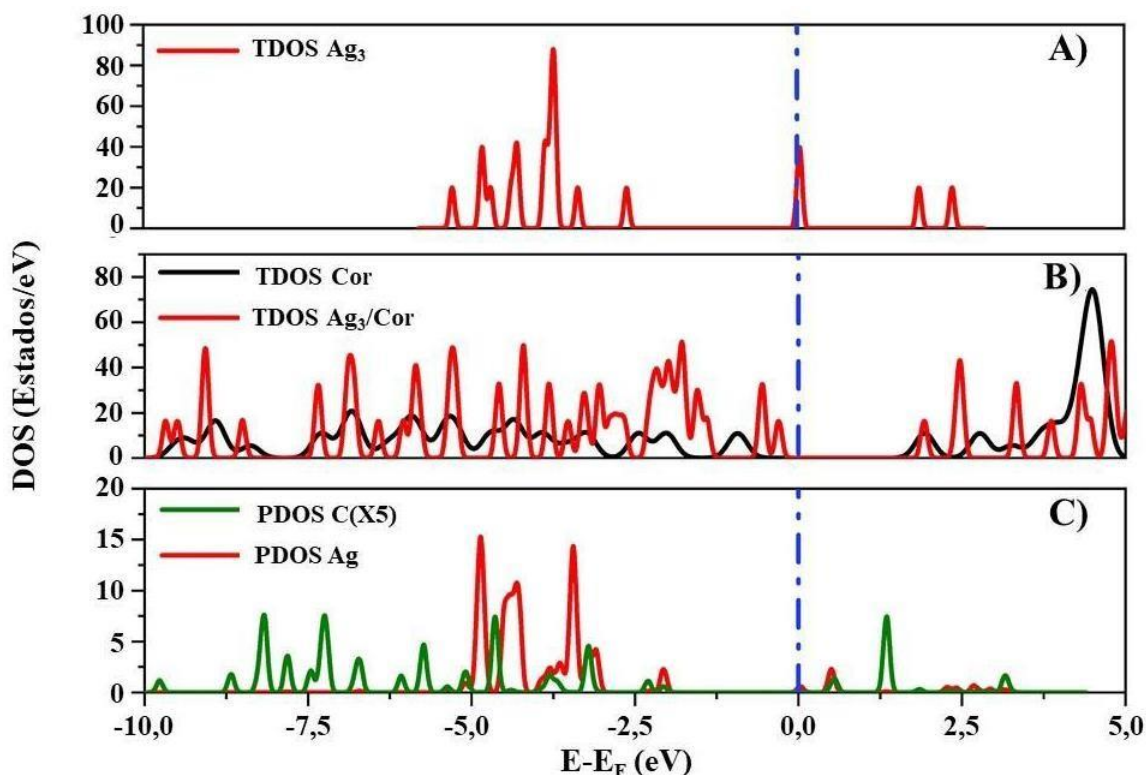


Figura 3.5: Curvas TDOS del A) cluster Ag_3 aislado, B) Coroneno aislado y sistema Ag_3/Cor y C) proyecciones sobre los átomos de C y Ag del sistema.

La **Figura 3.6 A-C** muestra las curvas TDOS del cluster Ag_1 , del sustrato aislado y del sustrato junto al cluster, además de los PDOS sobre los átomos Ag y C del sistema compuesto. Al igual que en el caso sin funcionalizar, se pudo observar una diferencia entre las curvas TDOS del cluster y sustrato, con respecto al sistema $\text{Ag}_1/\text{Cor-E}$. Sin embargo, en este caso se observó que existe un solapamiento entre los picos de los estados de Ag y O en la zona entre $-3,75$ eV y 0 eV, encontrándose los mismos más dispersos en cuestión de energía. Estos resultados demostraron el papel fundamental del grupo epoxi en la interacción entre el cluster Ag_1 y la superficie de carbono. El mismo comportamiento fue apreciado por igual usando Ag_2 y Ag_3 , ver **Figura 3.7 y 3.8**.

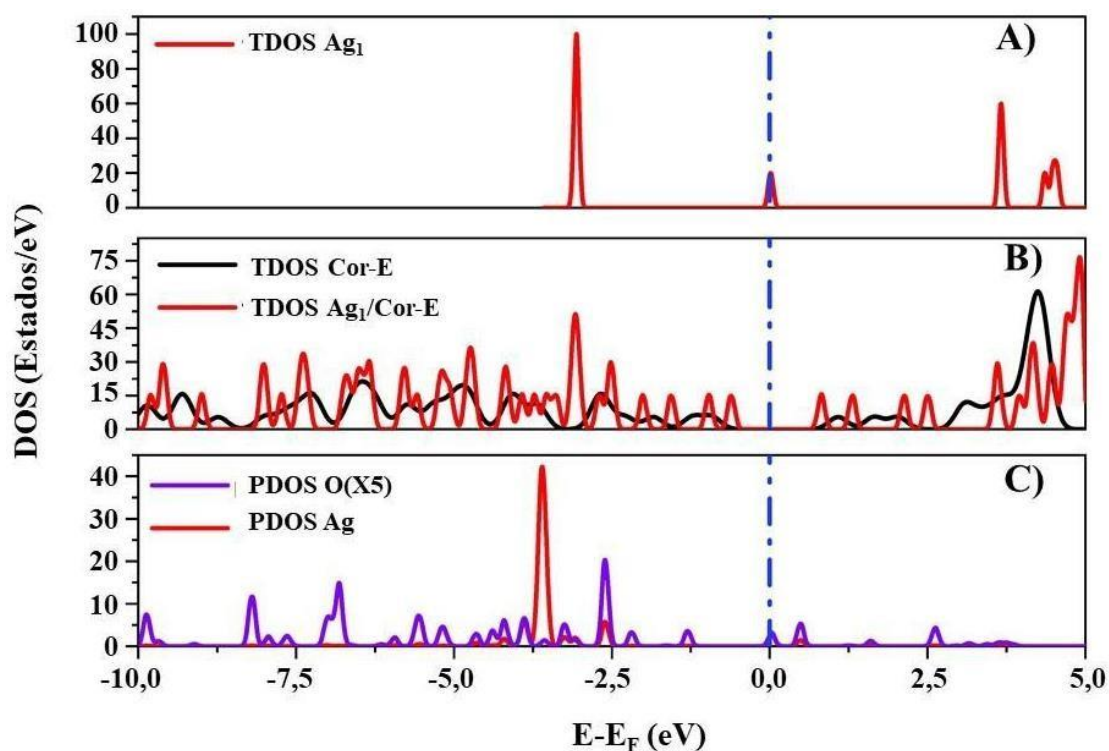


Figura 3.6: Curvas TDOS del A) cluster Ag_1 aislado, B) Cor-E aislado y sistema $\text{Ag}_1/\text{Cor-E}$ y C) proyecciones sobre los átomos de C y Ag del sistema.

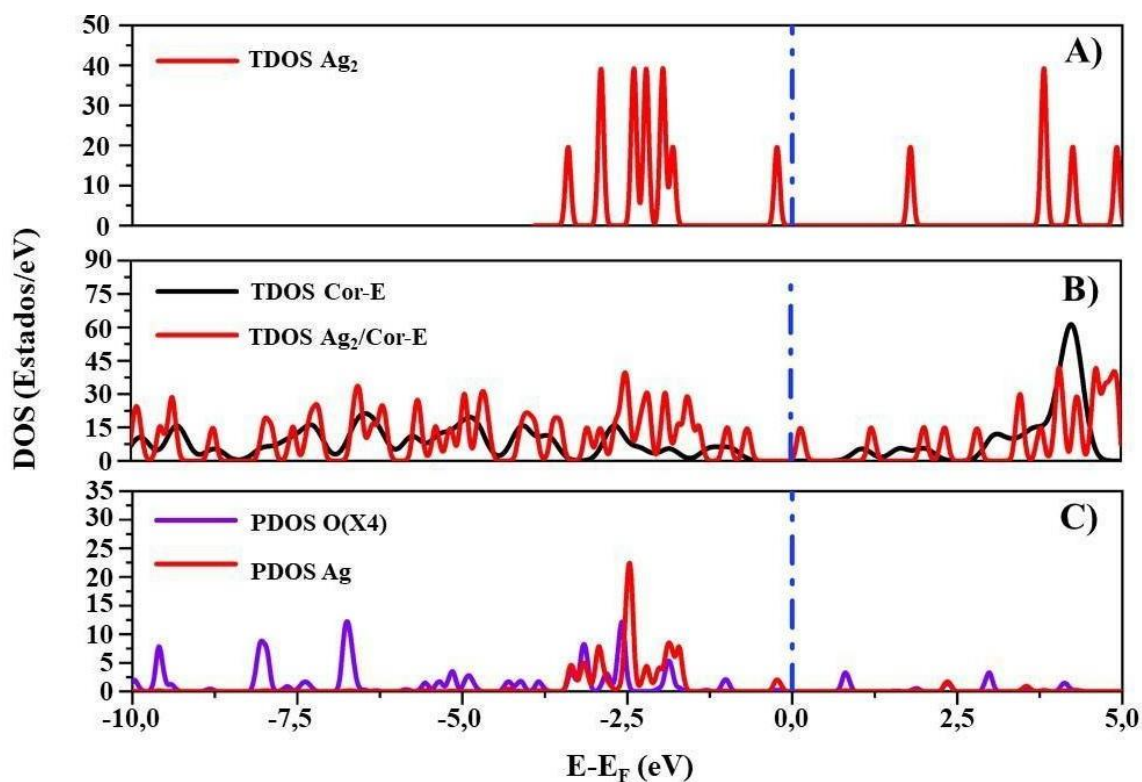


Figura 3.7: Curvas TDOS del A) cluster Ag_2 aislado, B) Cor-E aislado y sistema $Ag_2/Cor-E$ y C) proyecciones sobre los átomos de C y Ag del sistema.

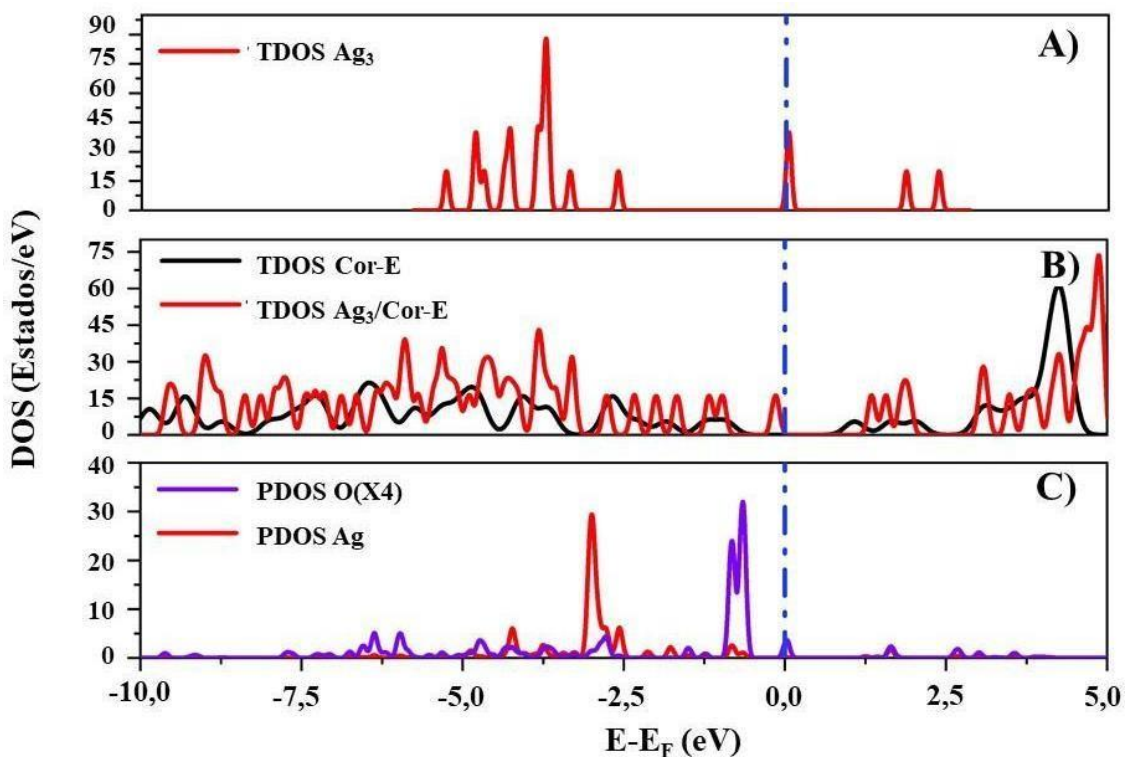


Figura 3.8: Curvas TDOS del A) cluster Ag_3 aislado, B) Cor-E aislado y sistema $Ag_3/Cor-E$ y C) proyecciones sobre los átomos de C y Ag del sistema.

Por otro lado, en la Tabla 3.3 se recopilieron los valores de cargas Bader para los sistemas analizados. La carga neta para cada uno de los átomos de interés, propio de estos sistemas, se obtuvo restando el número de electrones y la población de Bader al número atómico. El valor obtenido indica el exceso de electrones (valor negativo) o falta de los mismos (valor positivo) de los átomos.

<i>Cargas Bader (e)</i>					
Sistema	Q_C	Q_O	Q_H	Q_{Ag}	ΔQ
<i>Cor</i>	-0,022	-	0,053	-	-
<i>Ag₁/Cor</i>	-0,025	-	0,058	0,051	0,051
<i>Ag₂/Cor</i>	-0,024	-	0,056	0,028	0,056
<i>Ag₃/Cor</i>	-0,021	-	0,047	0,028	0,085
<i>Cor-E</i>	0,010	-0,867	0,062	-	-
<i>Ag₁/Cor-E</i>	-0,004	-0,777	0,063	0,263	0,263
<i>Ag₂/Cor-E</i>	0,010	-0,899	0,061	0,043	0,086
<i>Ag₃/Cor-E</i>	-0,008	-0,954	0,061	0,190	0,571

Tabla 3.3: Valores de cargas Bader promedio para los átomos de C, O, H y Ag, además de la transferencia de carga entre el cluster y el Coroneno o Coroneno-Epoxi ya optimizados, con y sin cluster de plata adsorbidos.

Las cargas promedio de los átomos que componen los sistemas Ag_n/Cor no presentaron valores elevados, lo cual es representativo de una baja transferencia de carga desde el cluster Ag_n hacia el Coroneno (valores ΔQ pequeños). Mientras que las cargas de Bader para los clusters aislados se encontraron entre los 0,02-0,06e, siendo valores semejantes a los sistemas de clusters de Ag_n adsorbidos sobre el Coroneno. Esta observación indica que la interacción electrónica entre el cluster de Ag_n y los átomos de C del Coroneno es débil (interacciones van der Waals); lo cual ha sido confirmado a su vez por los análisis de TDOS y los valores de energía de enlace negativos en los sistemas Ag_n/Cor (Tabla 3.2). Caso contrario, cuando el grupo epoxi se agregó a la estructura del Coroneno, el comportamiento cambió sustancialmente haciendo que la transferencia de carga aumentara de 0,05 a 0,08e a 0,09-0,057e. En el caso de Ag₁ y Ag₃, los átomos de Ag transfieren carga al sustrato Cor-E 0,26 y 0,27e, respectivamente.; dejando a los clusters con carga positiva (distribuida aleatoriamente sobre el Cor-E). Respecto a los átomos de C e H, la carga promedio siguió siendo baja al igual que para el caso del

Coroneno sin funcionalizar. En el caso de los átomos de O, estos presentaron valores altos de carga negativa dada la alta concentración de electrones a su alrededor. Estos resultados evidenciaron la fuerte interacción química entre los átomos de Ag y O. Adicionalmente, la redistribución de carga propia de estas interacciones podría reforzar la unión entre los átomos a partir de interacciones electrostáticas.

La interpretación visual de la distribución de carga, antes y después de la adsorción del cluster de Ag_1 en los sustratos de Coroneno (con y sin grupo epoxi), permitió comprender cómo se encuentra dispersada la carga sobre el sistema. Para ello, en la **Figura 3.9** se representaron gráficamente los valores de carga Bader sobre cada uno de los átomos, de la misma manera que en el trabajo de *R. E. Ambrussi y col.* [50]. Siguiendo este pensamiento para el sistema Ag_1/Cor y $\text{Ag}_1/\text{Cor-E}$, se realizó el análisis con los clusters de Ag_2 y Ag_3 .

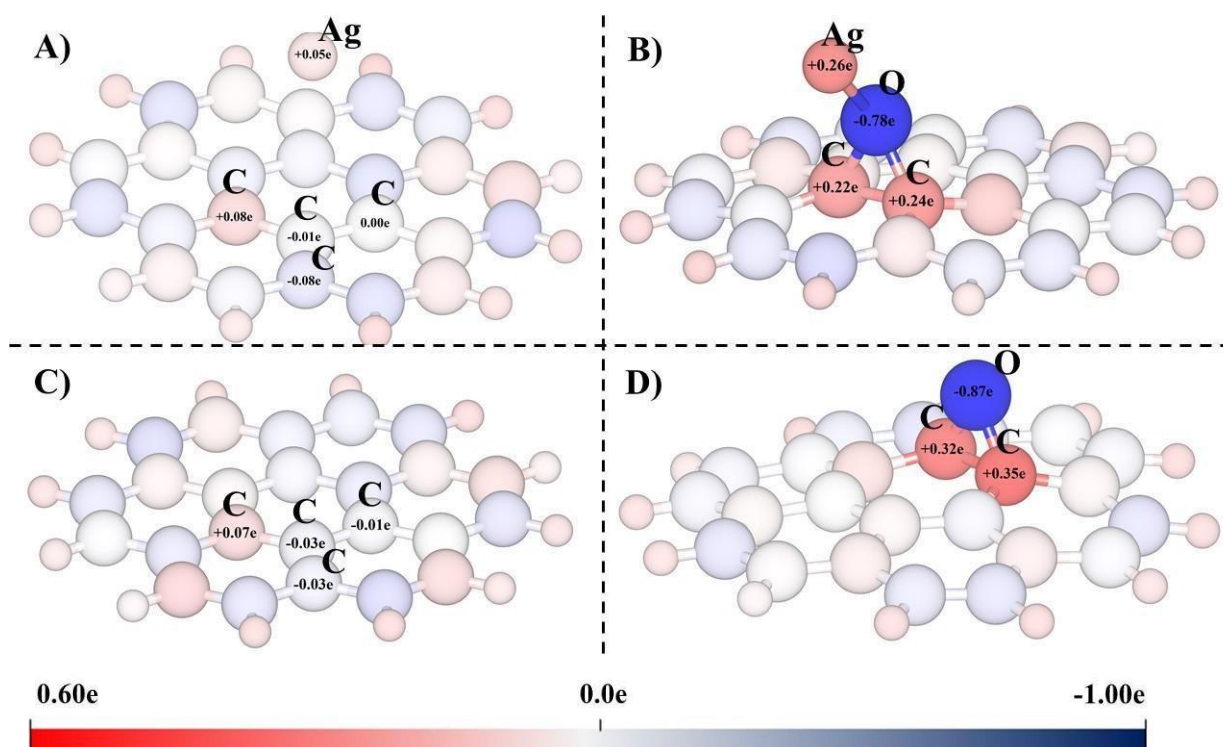


Figura 3.9: Representación colorimétrica de las cargas Bader para los sistemas A) Ag_1/Cor , B) $\text{Ag}_1/\text{Cor-E}$, C) Cor y D) Cor-E.

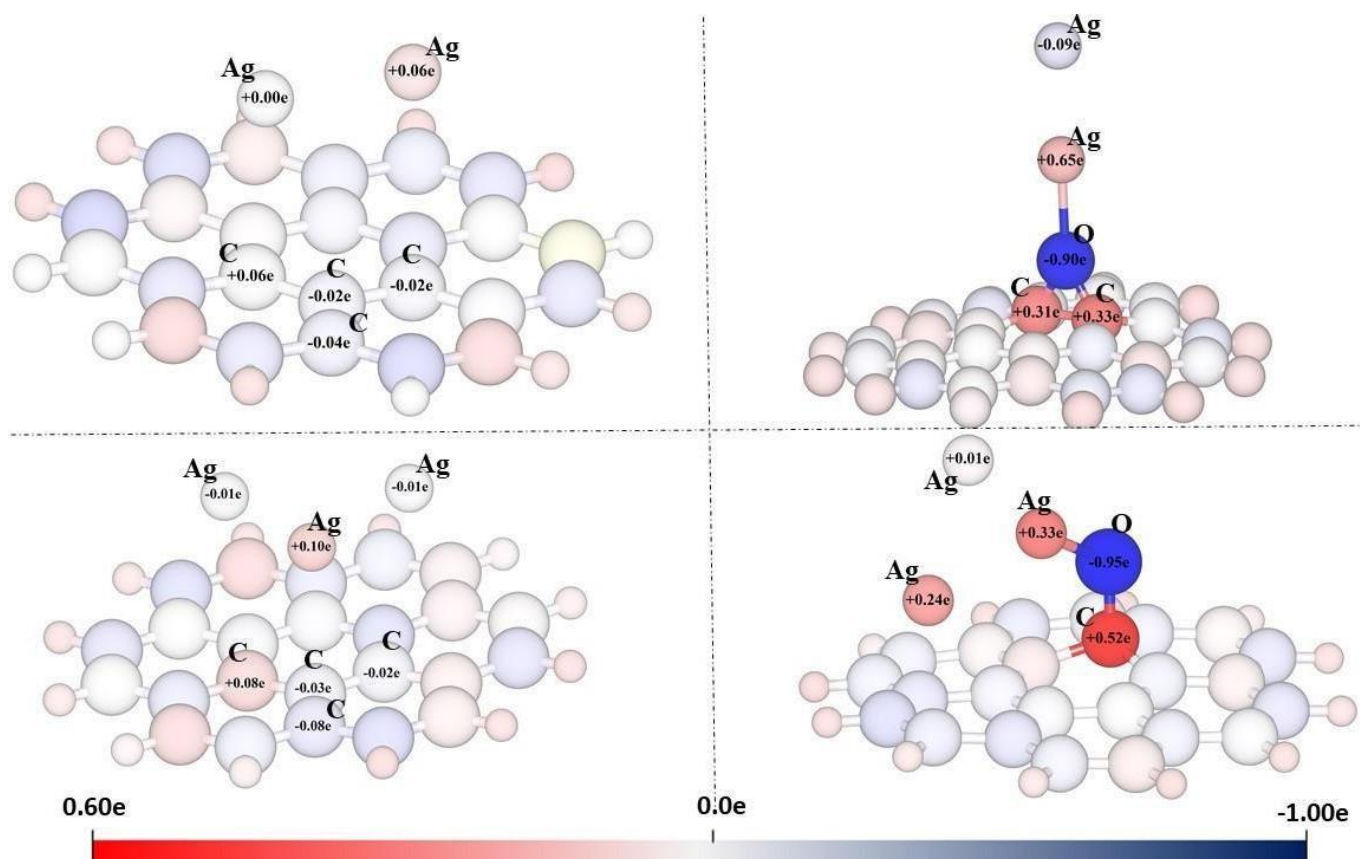


Figura 3.10: Representación colorimétrica de las cargas Bader para los sistemas A) Ag_2/Cor , B) $Ag_2/Cor-E$, C) Ag_3/Cor y D) $Ag_3/Cor-E$.

En la **Figura 3.9** se visualizó que la carga del sistema se encuentra concentrada en la región del grupo epoxi, antes y después de la adsorción con Ag_1 . Con respecto al resto de los átomos, los que presentaron una tonalidad más clara fueron considerados neutros. Antes de la adsorción (**Figura 3.9-D**), los átomos de O concentraban un valor alto de carga negativa (0,87e), el cual se vio reducido al momento en que se adsorbió la plata (**Figura 3.9-B**); debido a la transferencia de carga hacia el sustrato. Por otro lado, la distribución de carga de los sistemas sin el grupo epoxi (**Figura 3.9-A, C**), se encontró distribuida de forma más uniforme; haciendo referencia a la quasi neutralidad de todos los átomos en el sistema. Esta tendencia fue coincidente para los casos de Ag_2 y Ag_3 adsorbidos en los sustratos de Coroneno y Coroneno-Epoxi. Como se muestra en la **Figura 3.10**.

En búsqueda de una mejor comprensión, se realizaron gráficas de isosuperficies empleando las diferencias de densidad de carga ($\Delta\rho$) (**Figura 3.11**). De ella, fue posible apreciar que existe una acumulación de carga en la región entre los clusters de Ag_n y el átomo de O. Esto refleja la unión entre la Ag y el sustrato funcionalizado a través del

átomo de O del grupo epoxi. Esta misma acumulación se observó en la zona entre los átomos de O y C, correspondiendo al enlace entre ambos. A su vez, utilizando el isovalor indicado en la figura, se infirió que la interacción entre los clusters de plata y el Coroneno sin funcionalizar no es significativa, dado que no se observó alteración en la $\Delta\rho$.

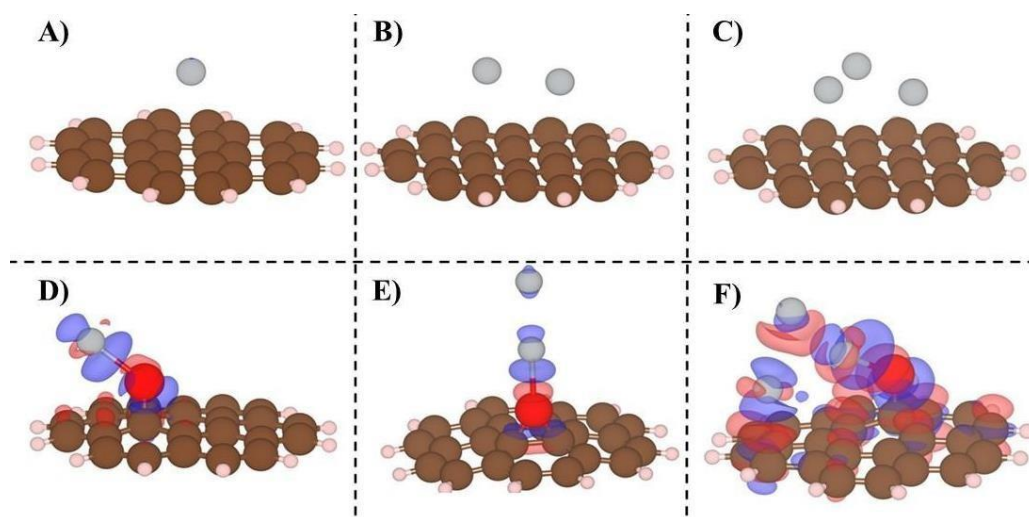


Figura 3.11: Gráficas de Isosuperficies de las $\Delta\rho$ para los sistemas A) Ag_1/Cor , B) Ag_2/Cor , C) Ag_3/Cor y D) $\text{Ag}_1/\text{Cor-E}$, E) $\text{Ag}_2/\text{Cor-E}$ y F) $\text{Ag}_3/\text{Cor-E}$. El color rojo y azul representa a las regiones de disminución y acumulación de carga, respectivamente. Se usó un valor de las isosuperficies de $0,01 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Adicionalmente, para entender más profundamente las diferentes etapas de adsorción de los clusters metálicos sobre las superficies de los Cdots, se efectuaron cálculos de BO y OP para los sustratos “desnudos”, para los clusters de plata aislados y también para los sistemas compuestos. Este análisis fue hecho para los clusters Ag_n ($n=1-3$). Los resultados de mayor relevancia para los átomos seleccionados (**Figura 3.12**), fueron enumerados en las Tabla 3.4 y Tabla 3.5. En estas se incluyeron también las distancias de enlace de los átomos tomados como referencia. También fueron agregadas las distancias de enlace de los enlaces más relevantes, participantes en la interacción entre la Ag y el Coroneno funcionalizado y sin funcionalizar.

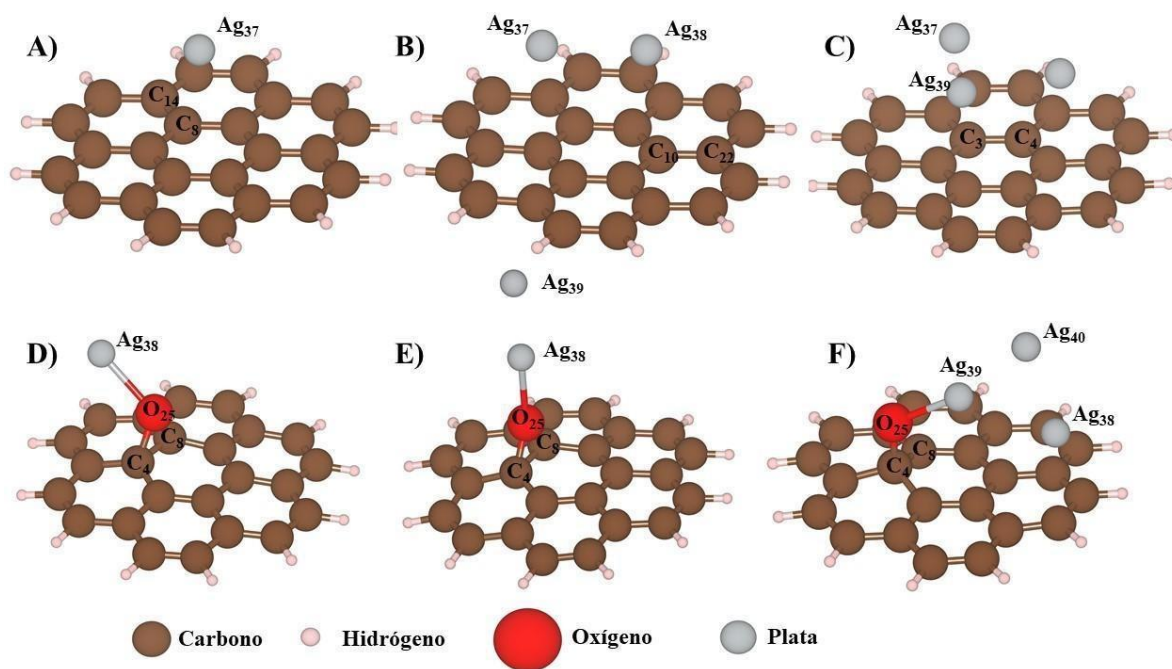


Figura 3.12: Átomos seleccionados para el análisis OP y BO de los sistemas A) Ag_1/Cor , B) Ag_2/Cor , C) Ag_3/Cor , D) $Ag_1/Cor-E$, E) $Ag_2/Cor-E$ y F) $Ag_3/Cor-E$.

Sistema	Enlace	Distancia (Å)	OP	BO
Ag_1/Cor	Ag-C	3,25	0,05	0,06
	C-C	1,42	0,76	1,17
	(C-C) Aislado	1,43	0,77	1,18
	Ag-Ag	-	-	-
	(Ag-Ag) Aislado	-	-	-
Ag_2/Cor	Ag-C	3,07	0,07	0,09
	C-C	1,43	0,75	1,15
	(C-C) Aislado	1,43	0,77	1,18
	Ag-Ag	2,59	0,56	0,87
	(Ag-Ag) Aislado	2,58	0,62	0,94
Ag_3/Cor	Ag-C	3,07	0,07	0,08
	C-C	1,43	0,77	1,17
	(C-C) Aislado	1,43	0,78	1,20
	Ag-Ag	2,66	0,46	0,68
	(Ag-Ag) Aislado	2,73	0,42	0,61

Tabla 3.4: Distancias de enlace, y valores OP y BO de los sistemas Ag_n/Cor optimizados.

<i>Sistema</i>	<i>Enlace</i>	<i>Distancia (Å)</i>	<i>OP</i>	<i>BO</i>
<i>Ag₁/Cor-E</i>	Ag-O	2,28	0,32	0,45
	C-O	1,51	0,53	0,74
	(C-O)_{Aislado}	1,44	0,61	0,89
	Ag-Ag	-	-	-
	(Ag-Ag)_{Aislado}	-	-	-
<i>Ag₂/Cor-E</i>	Ag-O	2,30	0,31	0,44
	C-O	2,58	0,63	0,98
	(C-O)_{Aislado}	1,44	0,61	0,89
	Ag-Ag	2,58	0,63	0,98
	(Ag-Ag)_{Aislado}	2,58	0,62	0,94
<i>Ag₃/Cor-E</i>	Ag-O	2,12	0,45	0,65
	C-O	1,45	0,69	1,01
	(C-O)_{Aislado}	1,44	0,61	0,89
	Ag-Ag	2,70	0,41	0,58
	(Ag-Ag)_{Aislado}	2,73	0,42	0,61

Tabla 3.5: Distancias de enlace, y valores OP y BO de los sistemas Ag_n/Cor-E optimizados.

Con respecto a la adsorción de Ag_n sobre los sustratos de Cor-E, los valores de OP y BO del enlace **Ag-O** fueron 0,25-0,45 y 0,34-0,65, respectivamente. Estos resultados han sido considerablemente mayores que los detallados para el sustrato de Coroneno sin funcionalizar, donde la interacción se produce directamente entre el C y Ag. Este análisis presentó coherencia con el estudio de carga realizado anteriormente. La comparación de los valores de OP y BO para los enlaces **Ag-O** y **Ag-C**, mostró un incremento del 422% y 669% para el primer caso, y 490% y 820% para el restante. A partir de ello, se evidenció la importancia del grupo funcional oxigenado en la superficie de los Cdots para la interacción con la plata. Es por este motivo que los valores de BO y OP de los enlaces **C-O**, antes y después de la adsorción de plata, cambiaron entre un 6% y 17%. A pesar de la adsorción de los clusters de plata, los valores de OP y BO de los enlaces **C-O** (C del Coroneno unido al O del grupo epoxi) también han sido altos antes de esta inclusión, indicando que la estabilidad del Coroneno aislado (sin Ag) no se alteró aun cuando la interacción entre los clusters de Ag_n y el átomo de O sea fuerte. Este hecho también se constató en las distancias de enlace calculadas.

3.5. CONCLUSIONES PARCIALES

Para evaluar la adsorción de las AgNps sobre la superficie de los Cdots, se empleó como modelo clusters de Ag_n ($n=1-3$) y Coroneno (con y sin grupo epoxi), respectivamente. Con la metodología DFT, se estudió la estabilidad, distancias de enlace, distribución de cargas, además de realizar las curvas TDOS y PDOS de los sistemas propuestos. Adicionalmente, se incluyó el análisis de enlace para complementar el estudio de la estructura electrónica. A partir de los resultados obtenidos de estos cálculos, se confirmó la importancia de los grupos funcionales oxigenados en la etapa de anclaje de los clusters de Ag en la superficie de los Cdots. En los casos de ausencia de grupo oxigenado, la interacción de la superficie de los Cdots con los clusters Ag_n fue muy débil, indicando que se debía a fuerzas físicas. Por otro lado, con el sistema funcionalizado se logró ver una transferencia de carga y solapamiento orbital entre los átomos de Ag y O, evidenciando que la adsorción de los Ag_n sobre la superficie de este tipo de sistema es estable. A pesar de las fuertes interacciones relativas **Ag-O**, el grupo epoxi permaneció sin cambios, como se puede deducir a partir de los valores de solapamiento de los estados entre los átomos de C y O, y de la conservación de la fuerza de su enlace. El análisis realizado permite intuir que el sistema o material compuesto Ag@Cdots es estable termodinámicamente. Estos estudios permiten evaluar la factibilidad de una futura aplicación de estos materiales en la modificación de sensores electroquímicos.

3.6. REFERENCIAS

1. Yang G., Xie J., Deng Y., Bian Y., Hong F., Hydrothermal synthesis of bacterial cellulose/AgNPs composite: A “green” route for antibacterial application, *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(4), 2482-2487.
2. Zhi S., Zou H., Bao S., Liu J., Yang Z., Shi J., Pan P., Qi Y., He J., A dual-potential electrochemiluminescence sensor for glutamate pyruvate transaminase detection based on AgNPs/N, S-GQDs modified paper-based electrode, *Microchemical Journal*, 2024, 206, 111442.
3. Amare M., Worku A., Kassa A., Hilluf W., Green synthesized silver nanoparticle modified carbon paste electrode for SWAS voltammetric simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) in Bahir Dar Textile discharged effluent, *Heliyon*, 2020, 6, e04401.
4. Teodoro K.B.R., Migliorini F.L., Christinelli W.A., Correa D.S., Detection of hydrogen peroxide (H₂O₂) using a colorimetric sensor based on cellulose nanowhiskers and silver nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 2019, 212, 235-241.
5. Shrivastava P., Jain V.K., Nagpal S., Nanoparticle Intervention for Heavy Metal Detection: A Review, *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management*, 2022, 17, 100667.
6. Ferreira J. Battistella A.M., Perez R.M., Cavenari T.C., Ultra-Sensitive Determination of Fenitrothion Pesticide in Orange Juice by Gold-Printed Electrode Modified with Agnps/Carbon Dots/Mwcnts Nanoarchitecture Employing Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Food Anal. Methods*, 2024, 17, 825–833.
7. Elloh V.W., Boadu E.O., Gebreyesus G., Mishra A.K., Dodoo-Arhin D., Yaya A., Design of novel hybrid 2D nanomaterials for optical, optoelectronic and micro-electro-mechanical systems applications, *Hybrid Advances*, 2023, 3, 100045.
8. Hammad S.F., Abdallah I.A., Bedair A., Abdelhameed R.M., Locatelli M., Mansour F.R., Metal organic framework-derived carbon nanomaterials and MOF hybrids for chemical sensing, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2024, 170, 117425.
9. Bhuvaneswari K., Radha S., Sreeja B.S., Kumar P.S., Development of in-situ electrochemical heavy metal ion sensor using integrated 1D/0D/1D hybrid by MWCNT and CQDs supported MnO₂ nanomaterial, *Environmental Research*, 2023, 225, 115570.

10. Radhakrishnan S., Selvaraj S.C., Noh J.H., Ko T.H., Kim B.S., A portable highly uniform and reproducible microflower CuS/rGO hybrid sensor: An effective electrochemical and DFT evaluation method for nitrite in water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*,2023,11(3), 110057.
11. Siddique M.B.A., Su J., Meng Y., Cheng S.B., Electron transfer-mediated synergistic nonlinear optical response in the Agn@C18 (n = 4–6) complexes: A DFT study on the electronic structures and optical characteristics, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,2024,312,124069.
12. Arroyave J.M., Centurion M.E., Prías-Barragan J.J., Comparison between electrical and optical properties of Carbon Dots, silver nanoparticles and hybrid carbon/silver nanoparticles: Experimental evidence of the interaction of Carbon Dots on silver nanoparticles, *Nano-Structures & Nanoobjects*,2020,24 ,100596.
13. Gaddam R.R., Mukherjee S., Punugupati N., Vasudevan D., Patra C.R., Narayan R., Kothapalli R. VSN., Facile synthesis of Carbon Dots and residual carbon nanobeads: Implications for ion sensing, medicinal and biological applications, *Materials Science and Engineering*,2017,73, 643-652.
14. Kiani S., Taherkhani F., Chemical surface modification of Carbon Dots with Germanium: A highly sensitive and selective ratiometric fluorescence probe for Mg²⁺ detection using DFT and TD-DFT, *Chemical Physics*,2024,580,112201.
15. Jadoon T., Mahmood T., Ayub K., DFT study on the sensitivity of silver-graphene quantum dots for vital and harmful analytes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,2021,153, 110028.
16. Thoa T.T., Tuan V.C., Hoan P.T., Van Hung H., Hue N.T.M., Study of structural and electronic properties of graphene and some graphene derivatives based on orthorhombic unit cell by density functional theory, *Vietnam J. Sci. Technol.*, 2022,60(5), 794–802.
17. Ooi N., Rairkar A., Adams J.B., Density functional study of graphite bulk and surface properties, *Carbon*,2006,44(2), 231-242.
18. Sun X.M., Li Y.D., Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles, *Angew. Chem*,2004,43(5),597.
19. Arroyave J.M., Ambrusi R.E., Robein Y., Pronsato M.E., Brizuela G., Di Nezio M.S., Centurión M.E., Carbon Dots structural characterization by solution-state NMR and UV–visible spectroscopy and DFT modeling, *Applied Surface Science*,2021,564, 150195.

20. Arroyave J.M., Springer V., Centuri3n M.E., Novel Synthesis Without Separation and Purification Processes of Carbon Dots and Silver/Carbon Hybrid Nanoparticles, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*,2019,30,1352-1359.
21. Jadoon T., Carter-Fenk K., Bilal M., Siddique A., Herbert J.M., Hussain R., Iqbal S., Iqbal J., Ayub K., Silver clusters tune up electronic properties of graphene nanoflakes: A comprehensive theoretical study, *Journal of Molecular Liquids*,2020,297,111902.
22. Jadoon T., Mahmood T., Ayub K., Silver-graphene quantum dots based electrochemical sensor for trinitrotoluene and p-nitrophenol, *Journal of Molecular Liquids*,2020,306,112878.
23. Jadoon T., Ahsin A., Ullah F., Mahmood T., Ayub K., Adsorption mechanism of p-aminophenol over silver-graphene composite: A first principles study, *Journal of Molecular Liquids*,2021,341,117471.
24. Jadoon T., Mahmood T., Ayub K., Silver cluster (Ag₆) decorated coronene as non-enzymatic sensor for glucose and H₂O₂, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*,2021,103,107824.
25. Liu Y.,Huang H.,Cao W., Mao B., Liu Y., Kang Z., Advance in Carbon Dots: a perspective from traditional quantum dots, *Materials Chemistry Frontiers*,2020,4,1586-1613.
26. Ambrusi R.E., Arroyave J.M., Centuri3n M.E., Di Nezio M.S., Pistonesi M.F., Juan A., Pronsato M.E., Density functional theory model for Carbon Dots surfaces and their interaction with silver nanoparticles, *Physica E: Low-Dimensional Systems Nanostructures*,2019, 114, 113640.
27. Arroyave J.M., Ambrusi R.E., Pronsato M.E., Juan A., Pistonesi M.F., Centuri3n M.E., Experimental and DFT Studies of Hybrid Silver/Cdots Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.*,2020,124,2425–2435.
28. Kresse G., Furthm3ller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*,1996,6, 15–50.
29. Kresse G., Furthm3ller J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*,1996,54,11169–11186.
30. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*,1996,77,3865–3868.
31. Bl3chl P.E., Projector Augmented-Wave-Method, *Physic Rev. B*,1994,50,17953-17979.

32. Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave-Method, *Phys. Rev. B.*,1999,59(3),1758-1775.
33. Monkhorst H.J.,Pack J.D.,Special points for Brillonin-zone integrations,*Physic. Rev. B*,1976,13(12),5188-5192.
34. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., *Numerical recipes*, Cambridge University Press, New York 1986.
35. Grimme S., Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction,*Journal of Computational Chemistry*,2006,27(15),1787-1799.
36. Zhao M., Yang F., Xue Y., Xiao D., Guo Y., A Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots, *ChemPhysChem*, 2014, 15(5),950-957.
37. Raeyani D., Shojaei S., Ahmadi-Kandjani S., Optical graphene quantum dots gas sensors: Theoretical study, *Superlattices and Microstructures*,2018,114,321-330.
38. Song Y.,Zhu S.,Zhang S.,Fu Y.,Wang L.,Zhao X.,Yang B., Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: a type of Carbon Dots from the pyrolysis of citric acid and an amine, *Journal of materials chemistry C*,2015,3,5976-5984.
39. Liu M.L.,Chen B.B.,Li C.M.,Huang C.Z., Carbon Dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications,*Green Chemistry*,2019,21,449-471.
40. Sevilla M.,Fuentes A.B., Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides, *Chemistry A European Journal*,2009,15(16),4195-4203.
41. Bader R., *Atoms in molecules-A quantum theory*, Oxford University Press., Oxford 1990.
42. Limas N.G., Manz T.A., Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials,*RSC Advances*,2016,6(51),45727-45747.
43. Limas N., Manz T.A., Chagemol program for performing DDEC Analysis (Version 3.4.4),2016.
44. Fournier R., Theoretical study of the structure of silver clusters,*The Journal of Chemical Physics*,2001,115(5),2165-2177.

45. Chen M., Dyer J.E., Li K., Dixon D.A., Prediction of Structures and Atomization Energies of Small Silver Clusters, $(\text{Ag})_n$, $n < 100$, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(34), 8298-8313.
46. Liu S., Li Y., Zhao X., Liu X., Chen M., Theoretical study on contribution of charge transfer effect to surface-enhanced Raman scattering spectra of pyridine adsorbed on Ag_n ($n = 2-8$) clusters, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 82(1), 205-212.
47. Wanno B., Tabtimsai C., A DFT investigation of CO adsorption on VIII B transition metal-doped graphene sheets, *Superlattices and Microstructures*, 2014, 67, 110-117.
48. Rad A.S., First principles study of Al-doped graphene as nanostructure adsorbent for NO_2 and N_2O : DFT calculations, *Applied Surface Science*, 2015, 357(A), 1217-1224.
49. Ambrusi R.E., García S.G., Pronsato M.E., Formation of Ag nanowires on graphite stepped surfaces. A DFT study, *Applied Surface Science*, 2015, 324, 710-717.
50. Ambrusi R.E., Luna C.R., Sandoval M.G., Bechthold P., Pronsato M.E., Juan A., Rhodium clustering process on defective (8,0) SWCNT: Analysis of chemical and physical properties using density functional theory, *Applied Surface Science*, 2017, 425, 823-832.

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV-A

*Estudio teórico de la
adsorción y detección de Cd
empleando clusters de Ag_n
soportados sobre la
superficie de Carbon Dots*

4.1. INTRODUCCIÓN

Desde hace un tiempo, la rápida expansión demográfica e industrialización ha llevado a que la contaminación ambiental haya aumentado, resaltando la contaminación por metales pesados. En ese sentido, el metal Cd es uno de los que presenta mayor riesgo debido a su no biodegradabilidad y persistencia en el medioambiente. Es un contaminante proveniente del uso de baterías, de la combustión de fósiles, incineración de desechos y de fertilizantes [1]. A raíz de ello, es muy probable que el Cd se adsorba en los alimentos, los cuales ingresan al cuerpo humano afectando los órganos y tejidos de los mismos [2].

Con este propósito, la química computacional se puede utilizar para intentar conocer de antemano la factibilidad del uso de ciertas especies químicas, como pueden ser algunos nanomateriales, para emplearlo en el desarrollo de alguna metodología de detección de estos contaminantes. Desde el punto de vista experimental, el uso de nanomateriales carbonosos como los Carbon Dots han resaltado por sus excepcionales propiedades relacionadas a su composición química, simple funcionalización, elevada área superficial, estabilidad fisicoquímica, baja toxicidad, entre otras; aplicables en varios tipos de sensores para detección de metales pesados [3-5]. A su vez, se ha observado en diferentes técnicas analíticas que adicionarle nanopartículas de metal noble de transición como la plata, puede favorecer la detección de esta clase de contaminante. En ese sentido, *Staikov G. y col.* evidenció a través del Sobrepotencial de Deposición (UPD) de Cd una fuerte afinidad entre el Cd y Ag a partir de la formación de una aleación entre ellos [6]. Por esta razón, dado que los Cdots se han utilizado para la detección de iones de metales pesados mediante técnicas espectroscópicas y electroquímicas, las propiedades relacionadas a la afinidad entre el Cd y Ag pueden favorecerlas.

Utilizando las moléculas modeladas y optimizadas del **Capítulo III** respecto al nanomaterial híbrido Ag@Cdots, se pretende realizar cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el fin de evaluarlo para la detección de Cd. Las nanoestructuras híbridas de Ag@Cdots han sido previamente estudiadas desde un punto de vista teórico y experimental, sin embargo, no se han encontrado información de su interacción con cadmio. Para ello, realizar un análisis de estabilidad, distribución de carga, de estructura electrónica, de los orbitales de frontera, de la energía del *band gap*, etc; permitiría conocer el posible rendimiento del nanomaterial híbrido Ag@Cdots para la detección de iones Cd. A su vez, permitiría conocer de antemano en función de su

estabilidad o cambios de estructura electrónica, si es más conveniente su uso para un sensor químico del tipo electroquímico o espectroscópico.

4.2. OBJETIVOS

Se pretende analizar la interacción entre un átomo de Cd y los clusters de Ag soportados sobre la superficie de los Cdots (funcionalizado y sin funcionalizar). Para ello, se utiliza la molécula de coroneno para el modelado de los Cdots, y el método DFT para la realización de los cálculos. La estabilidad y estructura electrónica de los sistemas planteados se investigará para comprobar la viabilidad de la adsorción de Cd. Lo mismo se desarrollará mediante el análisis de energía, densidad de estados y análisis de orbitales de frontera. Adicionalmente, se estudiará el enlace Cd-Ag para verificar si luego del proceso de adsorción, los clusters de Ag permanecen anclados sobre los Cdots. Por último, se estudiarán los parámetros de sensibilidad de las estructuras compuestas de Ag y Cdots para ver la factibilidad de su aplicación para la detección de Cd.

4.3. MODELO TEÓRICO

Al igual que en el **Capítulo II** y **III**, se empleó un conjunto de bases de ondas planas y un método de superceldas periódicas para la realización de los cálculos de DFT, utilizando para ello el Paquete de Simulación Vienna Ab-initio (VASP) [7,8]. A su vez, el funcional de Aproximación por Gradiente Generalizado (GGA) de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), y el método pseudopotencial de Onda Aumentada Proyectada (PAW), fueron aplicados para obtener información respecto de la densidad electrónica a partir de la resolución de forma variacional de las ecuaciones de Kohn-Sham (K-S) [9-11]. Los principales parámetros incluidos en la simulación fueron una energía de corte de 500 eV para la expansión de los orbitales de K-S y un esquema gamma-centrado de Monkhorst-Pack con una malla de 1 x 1 x 1 puntos k para resolver la integración en la zona de Brillouin. Luego, para la configuración de los estados electrónicos con ocupaciones parciales cercanos al nivel de Fermi (E_f) se utilizó una aproximación gaussiana con un ancho de 0,05 eV.

Para llevar a cabo la optimización de las geometrías propuestas, se minimizó la energía total de las superceldas. Un gradiente conjugado fue utilizado para relajar los iones. Éste trabaja calculando las energías de las diferentes posibles geometrías, seleccionando como la estructura indicada aquella que presente una diferencia de energía menor a 10^{-6} eV con respecto a la anterior analizada; y a su vez, que las fuerzas sobre

cada ion tome valores de 0,01 eV. Å⁻¹ o inferiores a este [12]. Asimismo, las interacciones de van der Waals (vdW) fueron consideradas utilizando el método de Grimme DFT-D2 [13].

Una supercelda de 30 x 30 x 30 Å fue utilizada para llevar a cabo la optimización de las estructuras de coroneno funcionalizado y sin funcionalizar, de la misma manera que en el capítulo anterior. Al igual que en éste, estos modelos se utilizaron para representar la estructura superficial de los Cdots; y para el caso del coroneno funcionalizado, se describió la parte oxidada empleando el grupo epoxi [14,15]. Su elección antes que otros grupos funcionales (COOH, OH, por ejemplo) se debió a que, al elegir el grupo epoxi el número de posibles sitios de adsorción es menor. La intención de esto fue simplificar los cálculos a la hora de estudiar el efecto de los grupos oxigenados en lo que respecta la interacción con la plata.

Para averiguar la estabilidad de los clusters de plata, con y sin Cd, se realizó un cálculo de frecuencias. Los resultados son mostrados en las Tablas 4.1 en la *Sección 4.4.2*. Por otro lado, la energía de adsorción entre el ion Cd y la Ag (propia de los sistemas modelados de Cdots ($E_{Ads}^{Periodica}$) fue calculada empleando la **Ec.1**, y con una perspectiva de supercelda periódica.

$$E_{Ads}^{Periodica} = E(Cd/Ag_n + Cdot) - E(Cd) - E(Ag_n + Cdot) \quad (1)$$

Siendo $E(Cd/Ag_n + Cdot)$, $E(Cd)$ y $E(Ag_n + Cdot)$ la energía del ion Cd adsorbido sobre la estructura compuesta de la superficie $Ag_n/Cdot$, la energía del átomo de Cd aislado y la energía total de la superficie $Ag_n/Cdot$, respectivamente. La obtención de un valor de energía negativo confirmaría la adsorción estable del Cd en la superficie de $Ag@Cdot$. Estas energías fueron calculadas usando una supercelda periódica con vacío para mantener la estructura aislada. A la vez, la adsorción de Cd sobre los clusters aislados de Ag_n se evaluaron a partir de la **Ec.2**,

$$E_{Ads}^{Periodica} = E(Cd/Ag_n) - E(Cd) - E(Ag_n) \quad (2)$$

donde $E(Cd/Ag_n)$ y $E(Ag_n)$ es la energía total del ion Cd adsorbido en el Ag_n y la de los clusters aislados, respectivamente. Asimismo, se utilizó el paquete VASPsol para considerar el efecto del disolvente de los sistemas con mayor estabilidad y también, el tamaño de los clusters [16,17]. Las posiciones que adoptaron los átomos de dichos

sistemas para la realización de este cálculo, fueron obtenidas con el funcional PBE-D2. Adicionalmente, se calculó y evaluó la distribución de carga para los sistemas antes y después de la adsorción de Cd utilizando el análisis de Bader y utilizando una cantidad promediada de las cargas electrónicas sobre los átomos seleccionados [18]. También, se analizó la Densidad de Estados Total (TDOS) y la Densidad de Estados Proyectados (PDOS). Por otro lado, con el fin de ampliar la información respecto de los enlaces entre los átomos seleccionados utilizando el método DDEC6, se calculó el Solapamiento de Orbitales (OP) y el Orden de Enlace (BO) [19-21]. Este método nos permitió realizar una comparación cualitativa de las fuerzas de enlace para los pares de átomos, en los casos que estos se encuentren inmersos en los entornos químicos propuesto para este tipo de sistemas.

Por otro lado, se realizaron cálculos *single-point* de DFT a las estructuras de mayor estabilidad ya relajadas, utilizando el programa ORCA versión 4.0 [22]. La optimización electrónica se llevó a cabo usando el funcional PBE-D2 [23,24]. Dependiendo del número de átomos de plata en el sistema, pueden obtenerse estructuras de cáscara abierta y cáscara cerrada. Las primeras fueron obtenidas para un número impar de átomos de Ag, utilizando el método Sin restricciones de Kohn-Sham (UKS) con una multiplicidad de spin mínima ($m=1$), correspondiente a $S=1$. Respecto a las de cáscara cerrada, se utilizó la aproximación Restringida de Kohn-Sham (RKS) y multiplicidad mínima ($m=1$), pero con un número de spin $S=0$. Para la obtención del Campo Autoconsistente (SCF) con una malla numéricamente robusta y precisa (defgrid2), se usó el set de bases LANL2DZ junto a un conjunto de bases auxiliares def2/J [25-28]. Los criterios de convergencia seleccionados fueron 1×10^{-6} Eh para el cambio de energía, 1×10^{-5} para el cambio de densidad MAX, 1×10^{-6} para el cambio de densidad RMS y 1×10^{-6} para el error DIIS. Los átomos de Ag (28 electrones) y Cd (36 electrones), se representaron a partir de potenciales efectivos de núcleo (PEC) [25-27].

El análisis poblacional de Mulliken fue utilizado para obtener las cargas atómicas y la composición de los orbitales atómicos [29]. Esto fue complementado en ciertos casos con el análisis de población de Löwdin [30]. Asimismo, se calcularon los órdenes de Enlace para ambos, indicando cada uno de ellos como BO-M y BO-L, con el fin de comprender las principales interacciones.

Utilizando una aproximación del cluster (CA) mediante ORCA, representada en la **Ec.3**, se logró calcular las energías de adsorción (E_{Ads}^{CA}) para el ion Cd sobre el cluster de Ag anclado a la superficie del Cd.

$$E_{Ads}^{CA}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \quad (3)$$

Siendo A y B las estructuras de los materiales compuestos; $A = Ag_n/Cd$ o Ag_n aislado y $B =$ átomo de Cd. El superíndice indica la base que utilizada (centrada en los átomos de la estructura presente o no), el subíndice la geometría (posiciones de los átomos en la geometría considera) y, por último, el símbolo entre paréntesis denota el sistema químico. Para mayor comprensión, el término $E_{AB}^A(A)$ representaría la energía de la estructura A tal como está en la geometría AB y utilizando el centro de la función base sólo en A.

La discrepancia o inexactitud para el cálculo descrito anteriormente, se puede deber al uso de un conjunto de bases finito. Este tipo de error se conoce como Errores de Superposición del Conjunto de Bases (BSSE), siendo el mismo el generador de una estabilización artificial del sistema [31]. Por este motivo, para intentar minimizarlo se puede utilizar la Corrección de Contrapeso (CP) [32,33]. Dichas correcciones BSSE fueron calculadas con las **Ec.4** y **Ec.5**.

$$E_{BSSE}(A) = E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^A(A) \quad (4)$$

$$E_{BSSE}(B) = E_{AB}^{AB}(B) - E_{AB}^A(B) \quad (5)$$

Utilizando átomos fantasmas (sin núcleos o electrones, pero sí con funciones de base centradas en las posiciones de los átomos) en los cálculos de E_{BSSE} , se puede obtener la Energía de adsorción corregida (E_{ads}^{CP}) (**Ec.6**).

$$E_{Ads}^{CP} = E_{Ads}^{CA}(AB) - E_{BSSE}(A) - E_{BSSE}(B) \quad (6)$$

Es importante mencionar que, usando esta aproximación, se tiene en cuenta la deformación estructural. Esto significa que las geometrías de los compuestos no son rígidas, es decir $E_{AB}^A(A) \neq E_A^A(A)$.

A su vez, se realizó un análisis sobre los orbitales moleculares de mayor ocupación (HOMO) y los orbitales moleculares desocupados más bajos (LUMO). Adicionando también a estos, la contribución de sus niveles siguientes en la banda de valencia y conducción, denominados HOMO-1 y LUMO+1 (representados mediante isosuperficies).

Un aspecto importante a evaluar fue la sensibilidad electrónica de los sistemas Ag@Cdots en la detección de átomos de Cd, para ello se midieron los cambios de la diferencia de energía (E_g) y de la función de trabajo (ϕ), antes y después de la adsorción. El parámetro E_g se ha empleado como una buena evidencia para evaluar la sensibilidad electrónica de diferentes compuestos en sensores basados en nanoestructuras [33,34]. Por otro lado, ϕ se relaciona con la cantidad de energía necesaria para extraer un electrón del material a una posición distante de su superficie. Este puede definirse mediante la **Ec.7**.

$$\phi = V(+\infty) - E_F \quad (7)$$

Donde E_F representa la energía al nivel de Fermi, y $V(+\infty)$ la energía potencial electrostática de un electrón alejado respecto de la superficie a escala atómica. Cuando los valores de $V(+\infty)$ se aproximan a cero, y a su vez, Φ es directamente proporcional al valor negativo de E_F , siendo este parámetro calculado con la **Ec.8**.

$$E_F = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (8)$$

E_{HOMO} y E_{LUMO} describen la energía del orbital HOMO y LUMO, respectivamente.

Por último, con el fin de describir de mejor manera la actividad química de los clusters soportados con y sin Cd adsorbido, se determinó los parámetros de dureza química (η), potencial químico (μ) y electronegatividad (χ); utilizando para ello las **Ec.9A,9B y 9C** con aproximación de Koopman [35,36].

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (9A)$$

$$\mu = -\frac{(I+A)}{2} \quad (9B)$$

$$\chi = -\mu \quad (9C)$$

El parámetro de energía de ionización (I) y la afinidad electrónica (A) pueden ser aproximados por $I - E_{HOMO}$ y $A - E_{LUMO}$. Los parámetros mencionados de I, A, ϕ , μ y E_g fueron determinados a partir del estudio realizado utilizando nanoconos de carbono como eliminadores de insecticidas, modelando a los mismos como un poliaromático funcionalizado [15].

4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1. ADSORCIÓN DE Cd SOBRE Ag@Cdots

4.4.1.1. ESTABILIDAD Y ESTRUCTURA GEOMÉTRICA

La estabilidad y geometría de las estructuras de Cd adsorbidas sobre los sistemas Ag@Cdots (funcionalizado y sin funcionalizar), se analizaron evaluando las energías y distancias de enlace de mayor relevancia. Para el caso de los clusters de Ag_n ($n=1-3$), se probaron diferentes sitios de adsorción. La energía de estos sistemas propuestos se minimizó relajando cada uno de los átomos, obteniéndose así el sitio más estable de cada sistema. La manera de modelar las moléculas de los Cdots, con o sin grupos funcionales oxigenados, fue la misma que la utilizada en el **Capítulo II**. En búsqueda de conseguir las configuraciones de menor energía (más estables), se analizó los sitios puente (b, a partir del inglés bridge), hueco y superior del anillo central del coroneno sin funcionalizar para cada uno de los clusters estudiados. En el caso de los clusters con 2 y 3 átomos de Ag, también se evaluó las posibles orientaciones que pueden adoptar; siendo la aproximación de los mismos a través de uno de sus vértices (v) o si no, mediante el enlace. Luego, con respecto al coroneno funcionalizado, los clusters fueron situados cerca del grupo epoxi (en la parte superior y lateral del átomo de O) con las orientaciones mencionadas anteriormente para con Ag_2 y Ag_3 . Asimismo, se analizó los sitios de Cd con respecto a las diferentes orientaciones posibles de los clusters de Ag. De esto se observó que, el sitio más estable para la adsorción de Cd fue con la orientación vértice y puente, para los sistemas $Ag_2/Cdot$ y $Ag_3/Cdot$ (sin funcionalizar), respectivamente. Estas estructuras se muestran en la **Figura 4.1**. Para el caso de las estructuras con Cdot funcionalizado, los sitios de mayor estabilidad para la adsorción de Cd fueron con una orientación puente con los cluster Ag_2 y Ag_3 , **Figura 4.2**.

Estructura	f (THz)	Estructura	f (THz)	Estructura	f (THz)	Estructura	f (THz)
Ag₁/Cor	1.87	Ag₁/Cor-E	2.94	Cd-Ag₁/Cor	3.58	Cd-Ag₁/Cor-E	4.94
	0.36		0.92		1.20		1.95
	0.32		0.49		0.31		1.19
Ag₂/Cor	5.15	Ag₂/Cor-E	5.58		0.31		0.87
	1.41		1.65		0.09		0.29
	0.89		1.03		0.08		0.13
	0.35		0.73	Cd-(v)Ag₂/Cor	5.50	Cd-(b)Ag₂/Cor-E	5.49
	0.18		0.47		3.26		3.03
	0.05		0.17		2.46		2.37
Ag₃/Cor	4.95	Ag₃/Cor-E	5.87		1.94		2.00
	4.20		4.85		1.66		1.61
	2.21		3.00		1.55		1.41
	2.05		2.36		1.23		1.14
	1.82		1.81		0.95		1.05
	1.58		1.36		0.82		0.89
	1.51		1.26	Cd-(b)Ag₃/Cor	4.63	Cd-(b)Ag₃/Cor-E	5.89
	0.94		0.74		3.71		4.77
	0.83		0.29		3.32		2.79
					2.83		2.31
					2.28		1.83
					2.08		1.58
					2.01		1.27
					1.69		1.02
					1.68		0.87
					1.54		0.44
					1.31		0.40
					0.84		0.18

Tabla 4.1: Valores de frecuencia de los sitios de adsorción más estables del Cd sobre los clusters, y a su vez de los mismos clusters de plata, anclados en coroneno funcionalizado y no funcionalizado.

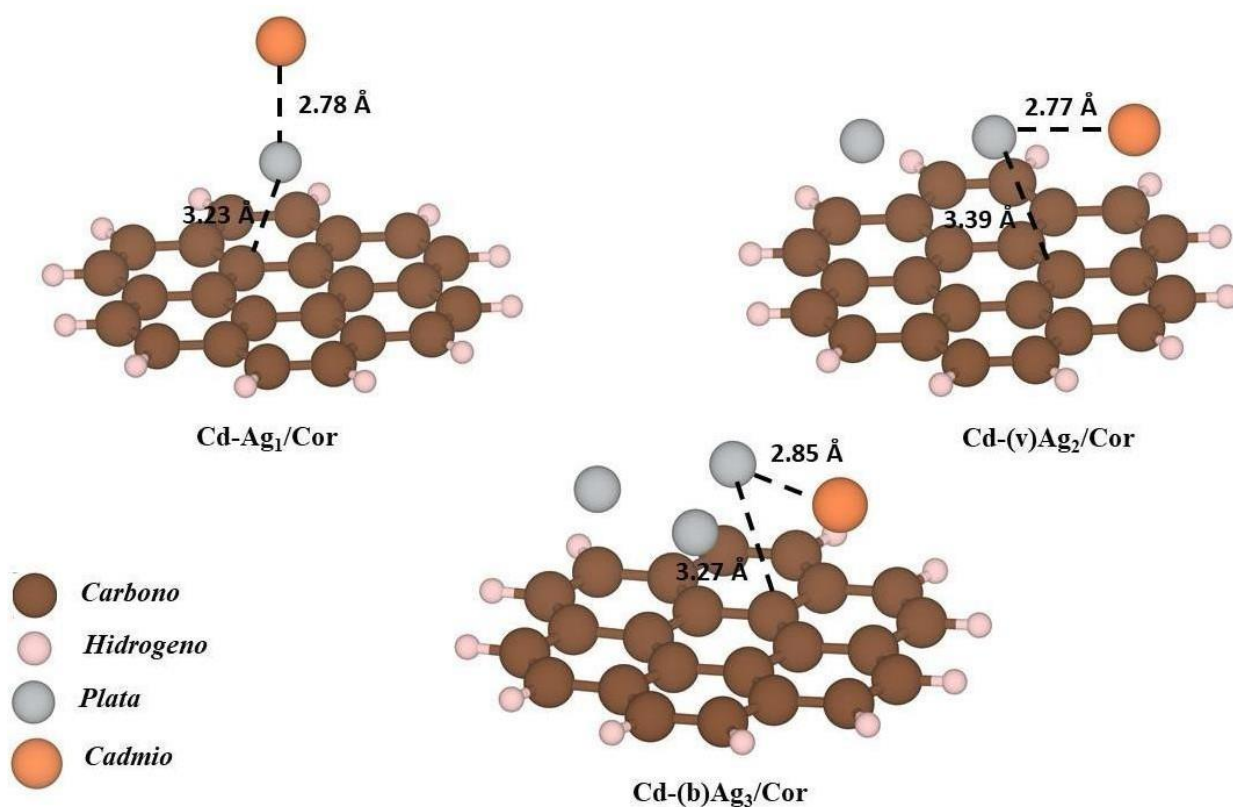


Figura 4.1: Estructuras optimizadas de la adsorción del Cd sobre el sitio más estable de los sistemas Ag_n/Cor. A su vez, se indica la distancia de enlace.

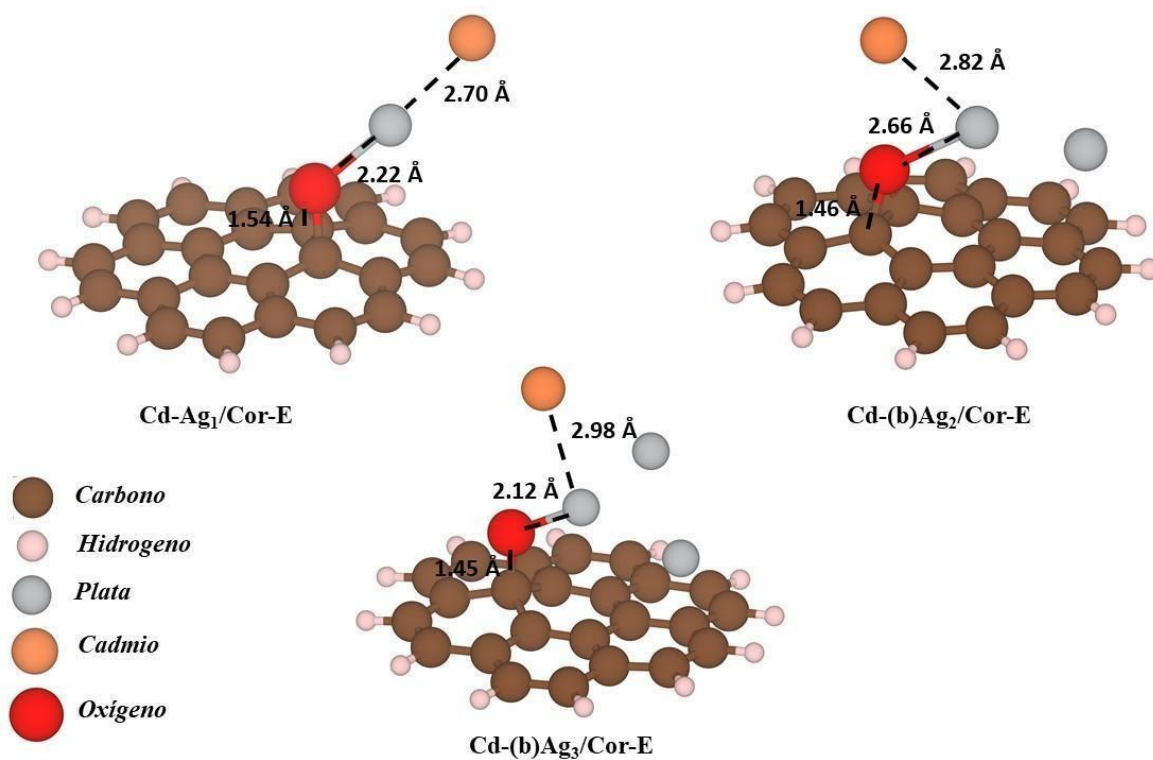


Figura 4.2: Estructuras optimizadas de la adsorción del Cd sobre el sitio más estable de los sistemas Ag_n/Cor-E. A su vez, se indica la distancia de enlace.

A partir de las **Figuras 4.1 y 4.2**, se observó que las distancias de los enlaces Cd-Ag son independientes de la interacción con los clusters de Ag de diferente tamaño. El orden de estas distancias es el mismo que el que se puede tener con el cluster aislado Cd/Ag_n (entre 2,73 y 2,85 Å). De la misma manera, se observó que las longitudes de los enlaces fueron las mismas, independientemente sea para los sistemas de Cd/Ag_n/Coroneno y Cd/Ag_n, siendo 2,78 Å, 2,77 Å y 2,85 Å las distancias para los clusters aislados Cd-Ag₁, Cd- (v)Ag₂ y Cd-(b)Ag₃, respectivamente. A pesar de ello, se apreció que la distancia del enlace desde el átomo de Ag al C más próximo del sustrato, fue superior a 3 Å para el sistema Ag_n/Cor y en el rango de 2,1-2,7 Å para el sistema funcionalizado (Ag_n/Cor-E). En cuanto a los cúmulos de CdAg_n, la gran distancia que presentan desde ellos hasta la superficie de carbono del sustrato, hizo que sus características geométricas fueran similares a cuando se encontraban aislados.

A continuación, en la Tabla 4.2, son presentados los valores obtenidos de las energías de adsorción (E_{ads}) del átomo de Cd sobre los sistemas Ag_n/Cor y Ag_n/Cor-E. Se tuvieron en cuenta las orientaciones vértice (v) y puente (b). Asimismo, se adjuntaron las energías de adsorción del Cd sobre los clusters de Ag aislados, para tener como referencia. Adicionalmente, se incluyeron los valores de energía de adsorción con Corrección de Contrapeso (E_{ads}^{CP}) para el caso de los sistemas de mayor estabilidad, indicados entre paréntesis para dichos casos.

Sistemas	E_{ads} (eV)		
	Cd-Ag _n /Cor	Cd-Ag _n /Cor-E	Cd-Ag _n (Aislado)
1	-0,59 (-0,46)	-0,75 (-0,65)	-0,58 (-0,47)
2(v)	-0,63 (-0,51)	0,75	-0,51 (-0,42)
2(b)	-0,25	-0,62 (-0,55)	-0,25 (-0,19)
3(v)	-0,71	3,89	-0,63 (-0,63)
3(b)	-1,00 (-0,83)	-0,49 (-0,53)	-0,91 (-0,87)

Tabla 4.2: Valores de energía de adsorción del Cd sobre los sistemas aislados Ag_n/Cor, Ag_n/Cor-E y clusters Ag_n. En la nomenclatura de los sistemas, el primer número representa el tamaño del conglomerado, n, y la letra entre paréntesis es el lugar de adsorción.

Se observó que para los sistemas Cd-Ag_n/Cor, cualquier sitio y tamaño presentó estabilidad. En el caso del cluster Ag₂, tuvo una preferencia con el sitio vértice, mientras que el Ag₃ fue más estable en el sitio puente. Según los valores de energía de adsorción, el mecanismo de unión de mayor importancia entre el Cd y la estructura Ag_n/Cor fue química. La estructura Ag₂(b)/Cor fue la única que tenía una contribución física a considerar para la adsorción de Cd, resultando ser la menos estable. Esta similitud con los valores de los sistemas aislados Cd-Ag_n, indicó que el cluster de Ag no se encuentra bien adherido al sustrato. Cuando se adicionó el grupo epoxi, solo los clusters de Ag₂ y Ag₃ con una interacción a través del sitio puente, presentaron cierta estabilidad. Esta información fue recopilada en la Tabla 4.2. En ella se observa que el sistema más estable se correspondió al que presentó un solo átomo de Ag sobre la superficie del sustrato. De la misma manera que para los sistemas sin funcionalizar, la interacción de Cd con los clusters (respecto los sitios más estables) está dominado por fuerzas químicas; permitiendo así la detección de los iones Cd por vía electroquímica. A partir de las diferencias de los valores de energías adsorción del Cd, la gran interacción entre la Ag y el O en el grupo epoxi permite mantener el cluster metálico estable sobre el sustrato.

Carga de Bader (e)

<i>Sistema</i>	<i>Q_H</i>	<i>Q_C</i>	<i>Q_O</i>	<i>Q_{Ag}</i>	<i>Q_{Cd}</i>
<i>Cd-Ag₁/Cor</i>	0,060	-0,026	---	-0,055	0,128
<i>Cd-(b)Ag₂/Cor</i>	0,056	-0,025	---	0,047	-0,007
<i>Cd-(v)Ag₂/Cor</i>	0,051	-0,022	---	-0,048	0,170
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor</i>	0,050	-0,023	---	-0,018	0,154
<i>Cd-(v)Ag₃/Cor</i>	0,059	-0,027	---	-0,012	0,143
<i>Cd-Ag₁/Cor-E</i>	-0,015	-0,003	-0,774	0,222	0,172
<i>Cd-(b)Ag₂/Cor-E</i>	0,067	0,005	-0,863	-0,029	0,150
<i>Cd-(v)Ag₂/Cor-E</i>	0,063	0,008	-0,838	-0,027	0,126
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor-E</i>	0,056	-0,006	-0,958	0,149	0,156
<i>Cd-(v)Ag₃/Cor-E</i>	0,058	-0,008	-0,945	0,149	0,171

Tabla 4.3: Cargas Bader promedio de los átomos H,C,O,Ag y Cd ,además de la transferencia de carga entre el Cd y clusters Ag_n soportados sobre los sistemas Cd-Ag_n/Cor y Cd-Ag_n/Cor-E optimizados.

Adicionalmente, para los sistemas más estables se calcularon las energías de adsorción incluyendo el efecto del disolvente, Tabla 4.4. Respecto a los sistemas sin grupo epoxi, no hubo cambios significativos en dichos valores. Por el contrario, con los sistemas con grupo epoxi se ocasionó un aumento en las diferencias de energía de adsorción del Cd y a su vez, con el cluster de Ag_3 la inclusión de este efecto podría generarle una inestabilidad. A pesar de ello, el orden de estabilidad teniendo en cuenta el efecto del disolvente es el mismo que realizando los cálculos en vacío, siendo más estable la adsorción de Cd sobre los clusters de Ag de menor tamaño: $Cd-Ag_1/Cor-E > Cd-Ag_2/Cor-E > Cd-Ag_3/Cor-E$.

<i>Sistema</i>	<i>E_{ads}(eV)</i>
<i>Cd-Ag₁/Cor</i>	-0,62
<i>Cd-Ag₁/Cor-E</i>	-0,96
<i>Cd-(v)Ag₂/Cor</i>	-0,68
<i>Cd-(b)Ag₂/Cor-E</i>	-0,54
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor</i>	-1,05
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor-E</i>	0,37

Tabla 4.4: Energía de adsorción de Cd sobre los sitios más estables de los clusters respecto a los sistemas Ag_n/Cor y $Ag_n/Cor-E$.

Los valores obtenidos empleando funciones de onda planas en una celda periódica y con funciones base de LANL2DZ por otro, presentaron buena concordancia, ambos realizados con el mismo nivel de PBE-D2. Las diferencias apreciadas se encontraron en torno al 0,1 eV, siendo la diferencia máxima observada (0,17 eV) menor a 0,2 eV, lo cual se encuentra en el orden de energía propia de interacciones físicas [37]. Los sistemas aislados presentaron un nivel de coincidencia aún mayor, siendo exacto hasta el segundo decimal para $n = 3$ en el sitio del vértice.

4.4.1.2. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

En búsqueda de tener una mayor compresión de la adsorción de Cd sobre las estructuras de Ag_n/Cor y $\text{Ag}_n/\text{Cor-E}$, se analizó la estructura electrónica. Para ello, se obtuvieron las curvas de Densidad de Estados Totales (TDOS) y la Densidad de Estados Proyectadas (PDOS) sobre los átomos de Cd y Ag de ambos sistemas híbridos. En las **Figuras 4.3-4.5**, se muestran los resultados de mayor importancia para todos los tamaños de clusters Ag_n ($n=1-3$). En estas se incluyeron las curvas de $\text{Ag}_n@\text{Cdot}$ (más estables) sin Cd y de los cúmulos de Cd- Ag_n , para tener una referencia.

En el caso del sistema Ag_1/Cor (**Figura 4.3-A**), se muestra la curva de TDOS antes y después de la adsorción de Cd. Luego de esta, existió el desplazamiento de ciertos picos, como también la aparición de nuevos. Estos desplazamientos provocaron una modificación del *band gap*. En cuanto a este sistema, el pico correspondiente a los estados desocupados aparece en la zona de 1,19 eV, mientras que los debido a los estados parcialmente llenos en el nivel Fermi. La diferencia de energía propia del *band gap* resultó ser de 1,0 eV aproximadamente. Luego de adicionar el Cd, el pico de la banda de conducción se desplazó a 0,79 eV, generando así una separación de aproximadamente de 0,6 eV. Este cambio provocó un aumento en la conductividad, lo cual es ventajoso para formar un nuevo material útil para determinar Cd. En la **Figura 4.3-C**, la curva PDOS mostró que los estados de Cd y Ag se encuentran solapados en la zona de -3,97 eV y -2,55 eV, además de también al nivel Fermi. A su vez, la **Figura 4.3-B** evidenció un comportamiento diferente para el sistema aislado. Los picos de los estados de Cd y Ag antes mencionados, se situaron a mayores energías en los casos del cluster aislado, siendo más estable cuando este se encuentra soportado. Adicionalmente, se observaron cambios en las posiciones de los picos de la banda de conducción. Asimismo, no se observó ningún pico superpuesto al de 0,79 eV que pueda explicar el desplazamiento del pico en las curvas de TDOS. Este se encuentra relacionado con los sustratos y a su vez, al desplazamiento del pico de 1,19 eV a 0,79 eV en la banda de conducción; siendo esto inducido por la interacción entre el sustrato y el cluster CdAg_1 .

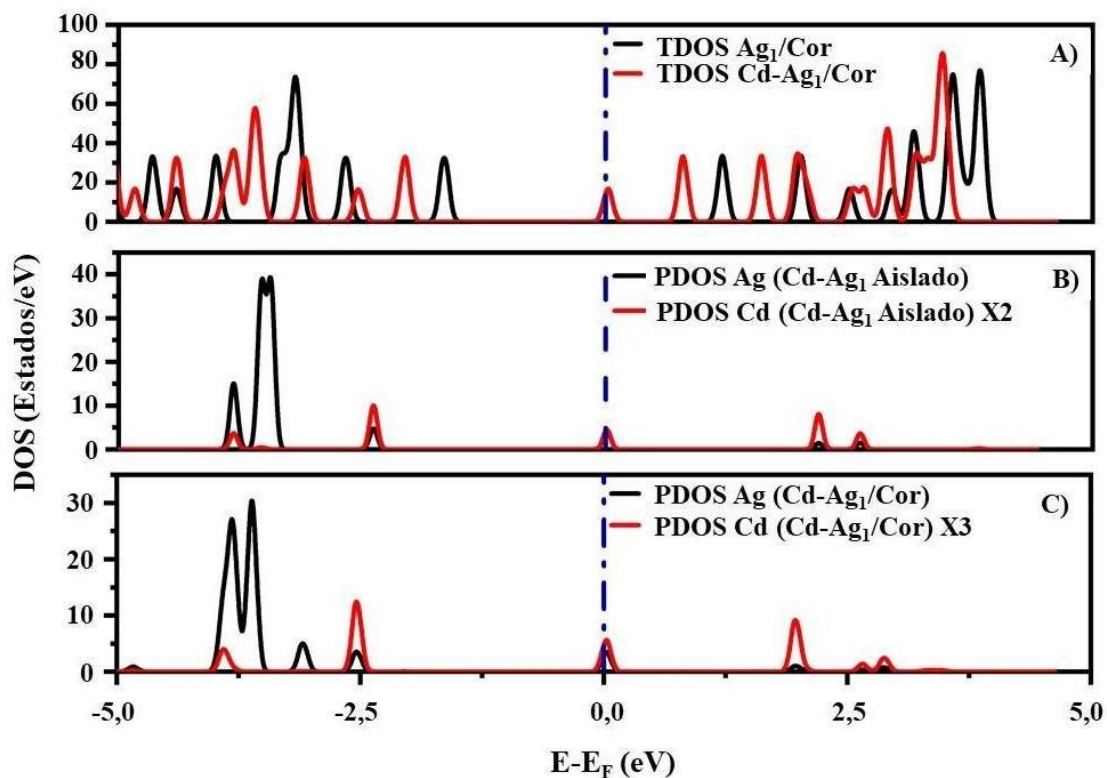


Figura 4.3: Curvas TDOS del A) sistema Ag_1/Cor aislado y con Cd adsorbido, y las proyecciones de los átomos de Ag y Cd del B) cluster Cd/Ag_1 aislado y C) del sistema $\text{Cd-Ag}_1/\text{Cor}$.

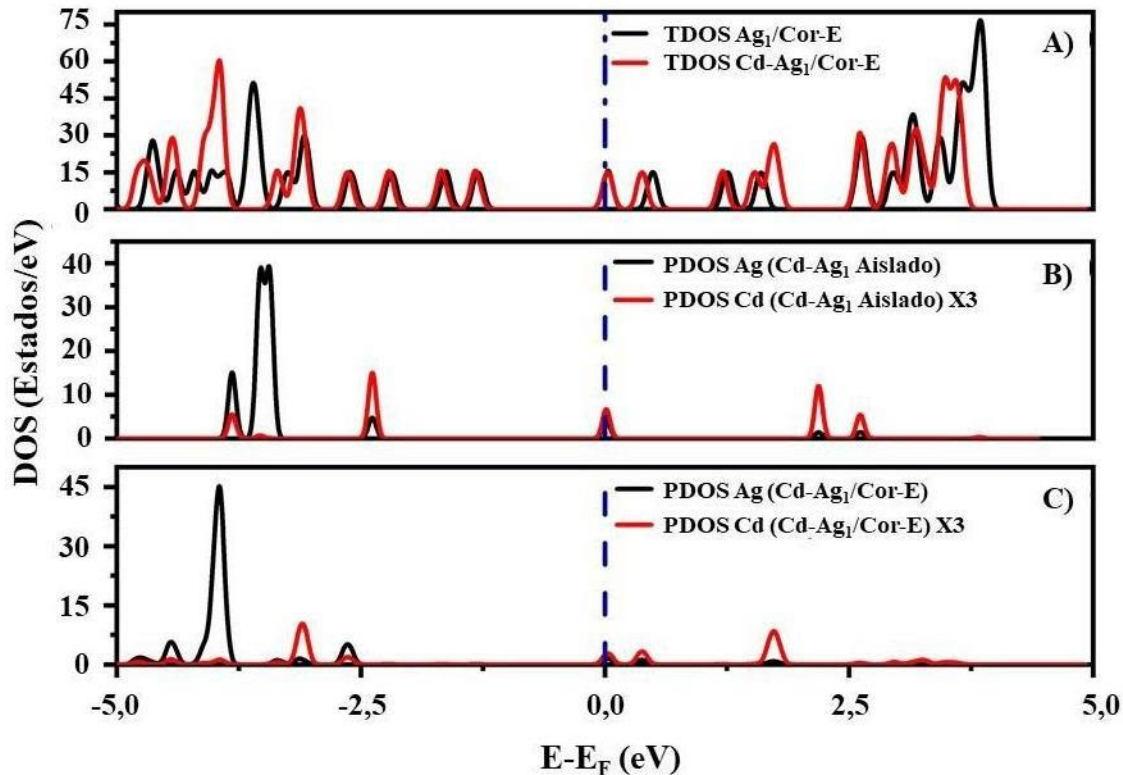


Figura 4.4: Curvas TDOS del A) sistema $\text{Ag}_1/\text{Cor-E}$ aislado y con Cd adsorbido, y las proyecciones de los átomos de Ag y Cd del B) cluster Cd/Ag_1 aislado y C) del sistema $\text{Cd-Ag}_1/\text{Cor-E}$.

De igual manera, se hizo el análisis para el cluster de Ag_1 soportado sobre el sustrato Cor-E, **Figura 4.4**. Del mismo modo, para ciertos estados del sistema Cd- Ag_1 /Cor-E hubo desplazamientos de los mismos hacia zonas de menor energía, comparado a los sistemas sin Cd. A pesar de ello, esta apreciación no está tan marcada como en el caso del sistema sin grupo epoxi. Las diferencias observadas se produjeron a energías menores de -3,0 eV. Luego de la adsorción del Cd, el pico correspondiente a un estado parcialmente ocupado al nivel Fermi sigue estando y además el pico localizado en 0,5 eV se desplazó a 0,4 eV en la banda de conducción. A causa de esto, el *band gap* se redujo de 0,4 a 0,2 eV. A partir de la **Figura 4.4-C**, la curva de PDOS mostró que los estados de Cd y Ag se encontraron mejor solapados que en el caso del sistema sin funcionalizar (Cd- Ag_1 /Cor-E), denotando su mayor estabilidad (energía de adsorción más negativa). Asimismo, se pudo observar estados desocupados de los átomos de Cd y Ag solapados en la zona de 0,4 eV. Este pico se aprecia tanto en la **Figura 4.4-C** y **4.4-B**. En la primera indica el *band gap* para la adsorción del Cd sobre el sistema, mientras que en la otra evidencia la influencia de las interacciones del Cd y la Ag.

Se realizó el mismo estudio con el resto de los cluster Ag_n ($n=2,3$) y sistemas (funcionalizado y sin funcionalizar), donde se pudo observar un comportamiento similar a los descritos anteriormente. Para el caso del sistema Cd-(v) Ag_2 /Cor (**Figura 4.5**), después de la adsorción del Cd, el pico de 1,72 eV se desplazó a 1,36 eV disminuyendo así el *band gap*, pasando de 1,66 eV a 1,46 eV. A partir de la curva PDOS, se ha inferido que el cambio anterior está directamente relacionado al solapamiento entre los estados de Cd y Ag. Con el sistema funcionalizado Cd-(b) Ag_2 /Cor-E (**Figura 4.6**), se vieron cambios (relacionado a la banda de conducción y banda de valencia) en la curva TDOS luego de la adsorción del Cd, pero estos no se encontraron tan influenciados por dicho metal. Sin embargo, el *band gap* se redujo de 0,54 a 0,42 eV aproximadamente, representando un 0,1 eV menos que lo obtenido con el sistema sin funcionalizar. La diferencia se pudo deber a la modificación de la banda de conducción en torno al nivel Fermi, la cual está vinculada principalmente a los cambios en los estados del sustrato antes que, por la propia interacción entre el mismo y el Cd. Asimismo, de lo mencionado anteriormente, se observó que la cantidad de estados de Ag y Cd solapados en la banda de valencia aumento comparando los sistemas Cd-(b) Ag_2 /Cor-E con respecto al de Cd-(v) Ag_2 /Cor-E, evidenciando una mayor estabilidad por parte del primero mencionado.

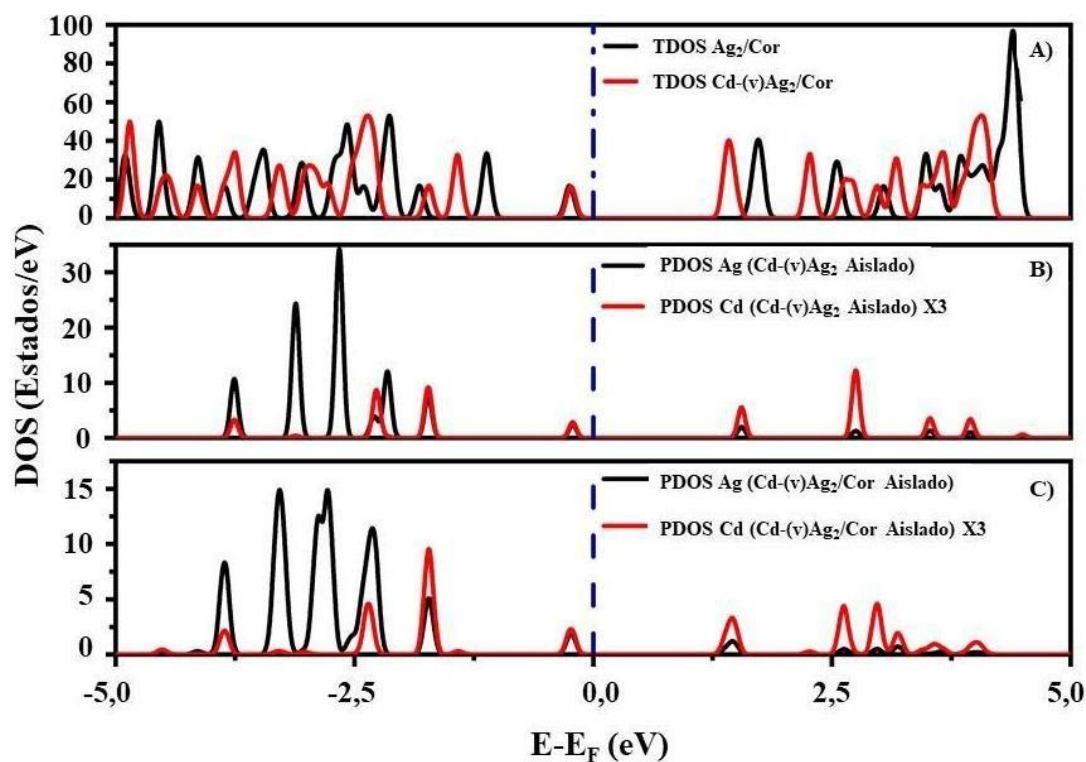


Figura 4.5: Curvas TDOS del A) sistema Ag_2/Cor aislado y con Cd adsorbido, y las proyecciones de los átomos de Ag y Cd del B) cluster Cd/Ag_2 aislado y C) del sistema $\text{Cd-Ag}_2/\text{Cor}$.

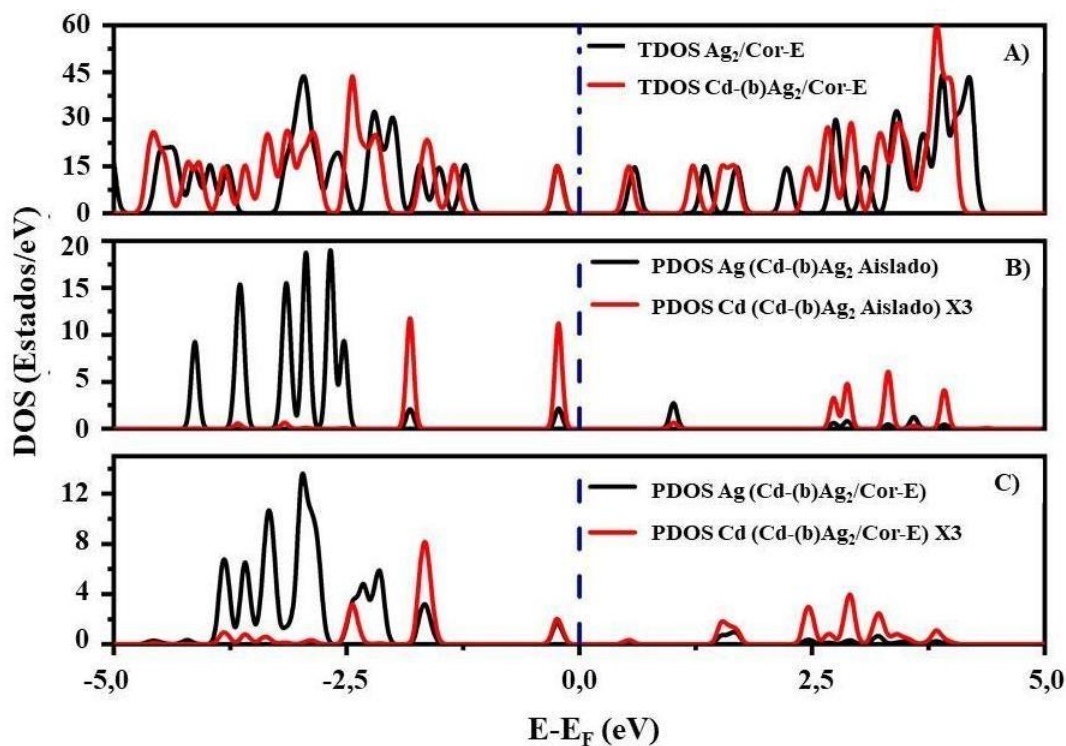


Figura 4.6: Curvas TDOS del A) sistema $\text{Ag}_2/\text{Cor-E}$ aislado y con Cd adsorbido, y las proyecciones de los átomos de Ag y Cd del B) cluster Cd/Ag_2 aislado y C) del sistema $\text{Cd-Ag}_2/\text{Cor-E}$.

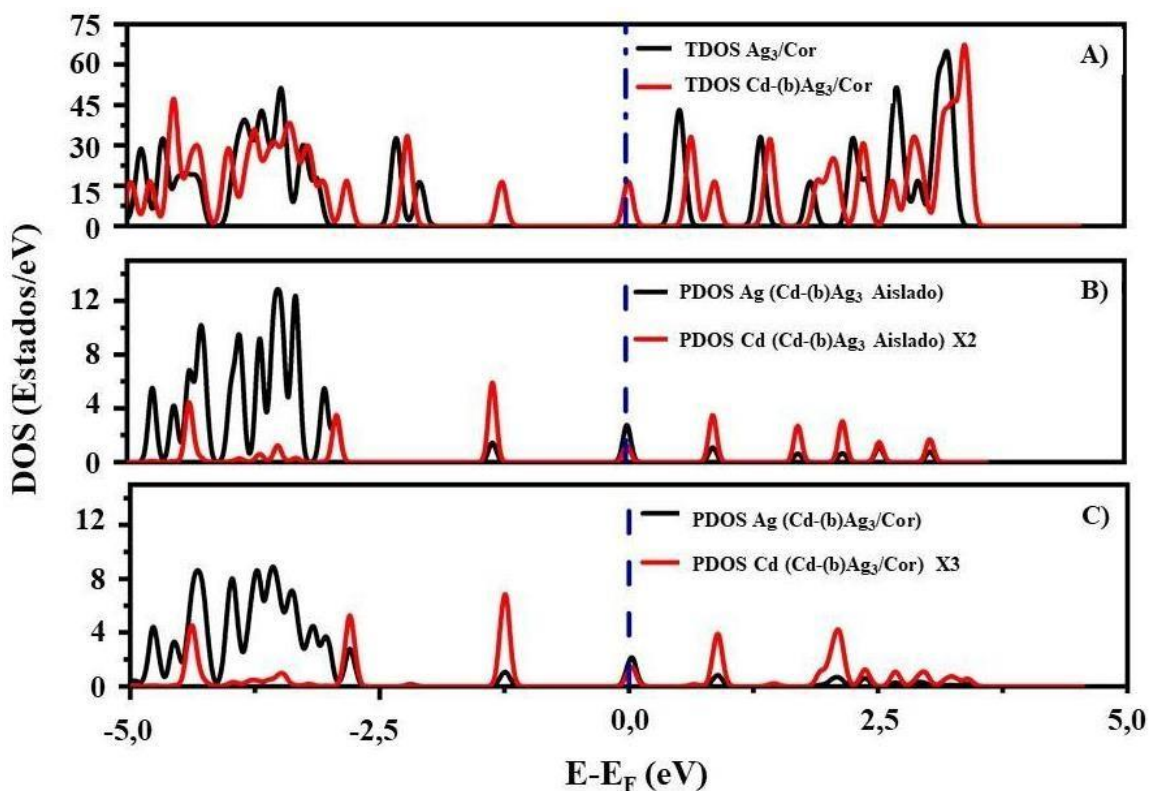


Figura 4.7: Curvas TDOS del A) sistema Ag_3/Cor aislado y con Cd adsorbido, y las proyecciones de los átomos de Ag y Cd del B) cluster Cd/Ag_3 aislado y C) del sistema $\text{Cd-Ag}_3/\text{Cor}$.

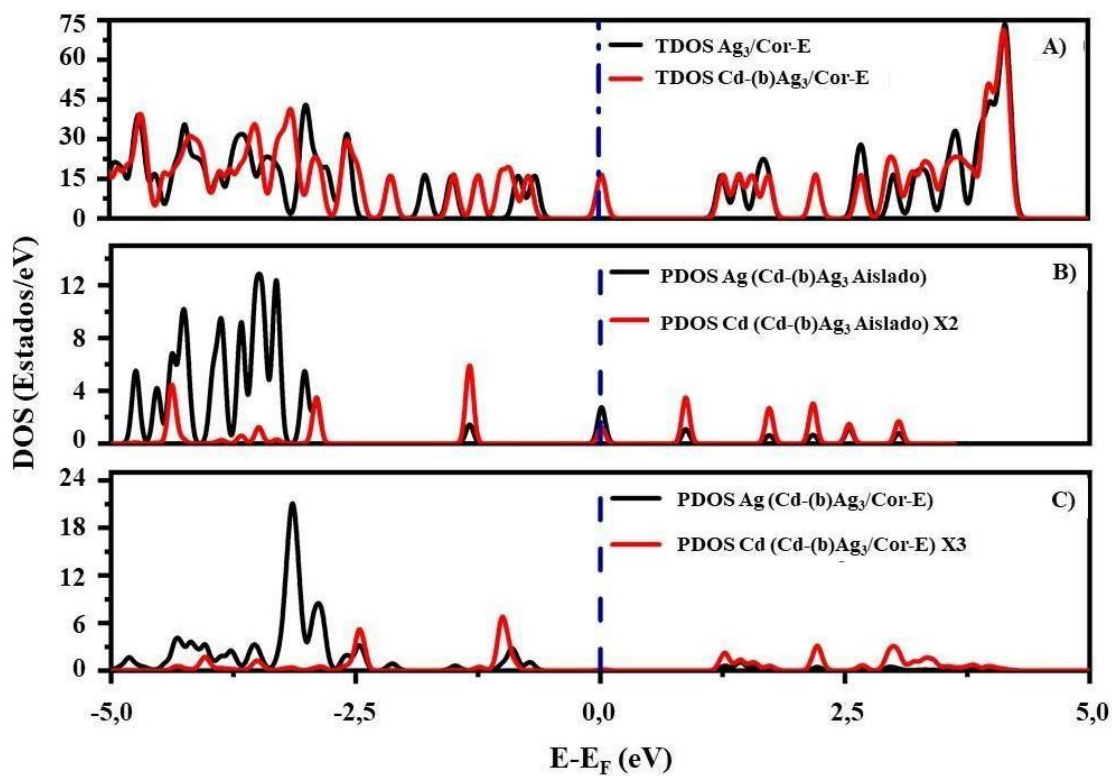


Figura 4.8: Curvas TDOS del A) sistema $\text{Ag}_3/\text{Cor-E}$ aislado y con Cd adsorbido, y las proyecciones de los átomos de Ag y Cd del B) cluster Cd/Ag_3 aislado y C) del sistema $\text{Cd-Ag}_2/\text{Cor-E}$.

Los análisis realizados con el cluster Ag_3 para los dos sistemas en estudio, se detallan a continuación. En la **Figura 4.7**, para el sistema de $\text{Cd-(b)Ag}_3/\text{Cor}$ se observó que la diferencia energética del *band gap* se incrementó 0,2 eV (de 0,4 a 0,6 eV) luego de la adsorción del Cd sobre el sustrato. Esto ocurrió ya que, a pesar que el pico al nivel Fermi no alteró su posición, el correspondiente a la banda de conducción tuvo un desplazamiento desde 0,55 eV a 0,65 eV al momento de la interacción con Cd. Para el sistema funcionalizado, $\text{Cd-(b)Ag}_3/\text{Cor-E}$, no se apreció una variación del *band gap* luego de la adsorción del Cd, **Figura 4.8-C**. Esto pudo deberse a que la geometría estructural de este sistema no fue igual al patrón de los demás ya que, el átomo de O solo en este caso permaneció unido a un solo átomo de C, generado por la interacción con el cluster de Ag (**Figura 4.2**). Esta indicación condujo a cambios en las propiedades electrónicas, lo cual puede ser apreciado a través del pico al nivel de Fermi en la **Figura 4.8-B**. Según la curva PDOS, la visualización del pico parece indicar que no existe contribución en el solapamiento de los estados de Cd y Ag. Incluso a pesar que, los estados de la banda de conducción (de menor energía) tiene un aporte en el solapamiento de los estados de Ag y Cd, no existió un cambio en la posición de dichos picos. Esta estructura fue menos estable que las otras también funcionalizadas, Tabla 4.2.

Con el método de Bader, se obtuvieron las distribuciones de carga de todos los sistemas, Tabla 4.3. El cálculo realizado para cada átomo consta de restar la cantidad de electrones del núcleo y la población de Bader al número atómico. Posteriormente, los valores obtenidos se promedian de tal forma de considerar cada uno de los átomos del sistema. Los valores con signos negativos representan exceso de electrones, mientras que los positivos muestran una falta de los mismos sobre estos átomos.

Al aplicar el método sobre el sistema $\text{Cd-(b)Ag}_2/\text{Cor}$, los átomos de Cd y Ag mostraron una quasi neutralidad, lo cual está relacionado a la baja energía de enlace entre ellos. Por otro lado, los otros sistemas sin funcionalizar experimentaron una transferencia de carga del Cd hacia la superficie Ag/Cdot , lo cual resultó con una carga positiva sobre el Cd. Asimismo, en los casos que el Cd fue adsorbido sobre los clusters de Ag de los $\text{Ag}_n/\text{Cor-E}$, se produjo una acción similar. Los átomos de O permanecieron cargados con carga negativa, antes y después de la adsorción de Cd [38]. Respecto a los átomos de C y H de la estructura del coroneno, los mismos mantuvieron su neutralidad en todos los sistemas estudiados ya sea, con la presencia o no del grupo funcional epoxi. A su vez, en el caso de los clusters de Ag, la mayoría de ellos permanecieron neutros y algunos poco

positivos; siendo estable solo dos de ellos: $\text{Cd-Ag}_1/\text{Cor-E}$ y $\text{Cd-(b)Ag}_3/\text{Cor-E}$. De forma general, se pudo ver que la transferencia de carga desde el átomo de Cd hacia los sustratos (Ag_n/Cor y $\text{Ag}_n/\text{Cor-E}$) concuerda con los valores de energías de adsorción más negativas. Esto significa que, la transferencia de carga tuvo un rol importante para la estabilización de los sistemas. Los únicos sustratos que no siguieron esta tendencia fueron los de $\text{Cd-(v)Ag}_2/\text{Cor-E}$ y $\text{Cd-(v)Ag}_3/\text{Cor-E}$,; siendo la estabilidad de los mismos afectada por otros posibles factores.

Para los sitios de adsorción de Cd de mayor estabilidad, se realizó el análisis de población de Mulliken sobre átomos específicos. Los átomos de Ag elegidos fueron aquellos que se encontraron más próximo a los de Cd, para de esta manera observar su interacción. En el caso de los sustratos, se seleccionó el átomo de C de menor distancia respecto al Ag propia del cluster en el sistema sin funcionalizar, y del átomo de O para la estructura del sustrato funcionalizado, Tabla 4.5.

En concordancia con lo obtenido por el método de Bader, la carga de Mulliken de los átomos de C en los sistemas $\text{Cd-Ag}_n/\text{Cor}$ presentaron valores pequeños, casi neutros en su mayoría. Para el caso de los metales, el Cd mostró una carga positiva mientras que la Ag, negativa. Por el contrario, estos dos átomos mostraron ser casi neutros en el sistema $\text{Cd-Ag}_1/\text{Cor}$. Esta diferencia se pudo deber a que la carga con el método de Mulliken fue levemente menor a causa de la contribución de superposición entre los diferentes átomos generó una carga menor a la real. Esto fue verificado calculando la carga de Löwdin. Los resultados obtenidos para los átomos de Cd, Ag y C fueron 0,21e, -0,32e y -0,01e, respectivamente; siendo coherente con los estudios previos observados.

<i>Sistema</i>	<i>Átomo</i>	<i>Q(e)</i>	<i>%Orbital</i>
<i>Cor</i>	C	0,03	54(s),46(p)
	C	0,03	54(s),46(p)
<i>Cd-Ag₁/Cor</i>	Ag	-0,04	16(s),32(p),52(d)
	Cd	0,00	14(s),3(p),83(d)
<i>Cd-(v)Ag₂/Cor</i>	C	0,05	54(s),46(p)
	Ag	-0,13	16(s),32(p),52(d)
	Cd	0,13	14(s),3(p),84(d)
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor</i>	C	0,05	54(s),46(p)
	Ag	-0,11	16(s),32(p),52(d)
	Cd	0,17	14(s),3(p),85(d)
<i>Cor-E</i>	C	-0,24	54(s),46(p)
	O	-0,15	48(s),52(p)
<i>Cd-Ag₁/Cor-E</i>	C	-0,09	54(s),46(p)
	O	-0,31	48(s),52(p)
	Ag	0,15	16(s),32(p),52(d)
	Cd	0,08	14(s),3(p),84(d)
	C	-0,22	54(s),46(p)
<i>Cd-(b)Ag₂/Cor-E</i>	O	-0,22	48(s),52(p)
	Ag	-0,02	16(s),32(p),52(d)
	Cd	0,05	14(s),3(p),84(d)
	C	-0,36	54(s),46(p)
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor-E</i>	O	-0,39	46(s),54(p)
	Ag	0,27	16(s),32(p),52(d)
	Cd	0,08	14(s),3(p),84(d)

Tabla 4.5: Cargas y composición porcentual orbital de los átomos de interés por el método de Mulliken.

Se analizó la contribución de los orbitales p de los clusters de Ag correspondiente a los niveles electrónicos más bajos de las subcapas a causa que, los átomos del metal se modelaron con 19 electrones de valencia, y dejando “congelados” los 28 electrones restantes. Asimismo, la contribución de los orbitales de los átomos de C no sufrió modificaciones luego de la adsorción del Cd. Esto llevó a considerar que la interacción entre el coroneno y los átomos del cluster de Ag no es de consideración, basándonos a su

vez en que la carga atómica del C no sufrió grandes cambios. Por otro lado, los átomos de Cd y Ag no presentaron grandes diferencias en lo que es sus contribuciones orbitales para los sistemas Cd-Ag_n/Cor, independiente sea el tamaño del cluster de Ag. La principal contribución es entre los orbitales d, siendo el Cd el principal responsable de aproximadamente el 85% de la carga; siendo esto esperado dado que en su configuración electrónica tiene diez electrones d.

En cuanto a los sistemas Cd-Ag_n/Cor-E, no se pudo apreciar un cambio importante en su composición orbital, si los comparamos con los sistemas sin funcionalizar. Por otro lado, los átomos de O mostraron tener una mayor contribución en los orbitales p en su interacción con la Ag que, respecto al propio de los átomos de C. Éste último mantiene su composición orbital igual que en los sistemas sin grupo epoxi, pero la carga resultó más negativa, calculada con el método de Mulliken, debido a su interacción con el átomo de O. En contraposición, los métodos de Löwdin y Bader obtuvieron valores positivos para estos átomos de C. Las cargas del C para los sistemas Cd-Ag₁/Cor-E, Cd-(b)Ag₂/Cor-E y Cd-(b)Ag₃/Cor-E resultaron ser 0,227e ,0,324e y 0,527e por el método de Bader, y 0,103e , 0,109e y 0,092e según Löwdin. Asimismo, los tres métodos coincidieron en una carga negativa para el átomo de O y una carga positiva para el metal Cd. En el caso de los clusters de Ag los resultados fueron ambiguos. Para Bader y Mulliken la carga de Ag fue generalmente positiva [0,04-0,29e] y [0,15e-0,27e], respectivamente; mientras que para Löwdin se situaron entre -0,23e y -0,51e. A causa de eso, no es posible establecer con facilidad la carga de los clusters. A pesar de las diferencias en lo que respecta magnitud y signo de las cargas, aplicando cada uno de los métodos antes mencionados, se observó una tendencia en lo que fue la distribución de las mismas debido a las interacciones entre los átomos metálicos y los sustratos. En el caso de la adsorción de Cd sobre los sustratos Ag_n/Cor, el átomo de Cd transfiere carga hacia los clusters, dejando una carga positiva sobre él mismo. Ésta carga se encontró entre los valores de 0,150e y 0,172e calculada con el método de Bader, entre 0,32e y 0,46e según Löwdin; y para el caso de la implementación de Mulliken, al igual que en los casos anteriores volvió a subestimarse. Sin embargo, los tres métodos concluyeron que el Cd queda cargado positivamente. Siguiendo este pensamiento, la carga para el átomo de O se encontró entre los valores -0,84e y -0,96e, -0,18e y -0,36e y -0,22e y -0,39e utilizando los métodos de Bader, Löwdin y Mulliken, respectivamente. Por último, en el caso de los átomos de Ag, la carga calculada podía ser positiva o negativa según el método usado.

Anteriormente se mencionó que el Cd transfiere carga a los átomos de Ag de los cluster; pero también se logró ver que existe una interacción con el coroneno a través del átomo de O del grupo epoxi. Debido a esto, fue complicado establecer el equilibrio de la carga en el sistema en estudio. El átomo de O, al momento de la interacción con el cluster Cd-Ag_n, aumentó la magnitud de su carga negativa; siendo un posible motivo la donación de carga por parte de los átomos de Ag en donde, parte de esa carga fue recibida por el átomo de Cd.

4.4.1.3. ANÁLISIS DE ENLACE

Para analizar desde un punto de vista químico la interacción entre el Cd y los clusters de Ag, se realizaron los cálculos de BO y OP sobre los enlaces de mayor importancia, Tabla 4.6 y Tabla 4.7. Los átomos escogidos para el estudio se muestran en la **Figura 4.9**. Por un lado, los principales enlaces **C-C** y **C-O** se analizaron para los sistemas compuestos, como también al momento de encontrarse aislados (Cor y Cor-E); y de la misma manera, se compararon los enlaces **Ag-Ag** y **Cd-Ag** con los que sistemas de Ag_n y Cd-Ag_n, respectivamente. Adicionalmente, se incluyó el cálculo de distancia de enlace.

A partir de la Tabla 4.6, usando los sistemas Cd-Ag_n/Cor de mayor estabilidad, la población electrónica independientemente del tamaño del cluster Ag_n, mostraron valores de OP y BO de poca consideración para el caso de los enlaces **Ag-C**; indicando una interacción débil. Estos resultados fueron similares a los obtenidos para dichos sistemas, pero sin Cd [38]. A partir de ello podemos inferir que la Ag se encuentra adsorbida físicamente al sustrato, incluso posteriormente a la adsorción del Cd. Los valores de OP y BO para el enlace Cd-Ag en los sistemas Cd-Ag₂/Cor y Cd-Ag₃/Cor fueron aproximadamente 4% y 6% más bajos que cuando se encontraba con el cluster aislado, siendo coherente con la buena estabilidad de la adsorción de Cd vista en la Tabla 4.2. De la misma manera, este nivel de interacción de **Cd-Ag** se confirmó a partir de los valores obtenidos de BO_M y BO_L. Al llevar la comparación de estabilidad entre el sistema Cd-Ag₁/Cor y los cluster aislados, los valores de OP y de BO del sistema compuesto resultaron ser 35% menor para el primero pero un 60% mayor el restante. A raíz de esto, se logró ver que el sistema sin grupo epoxi presentó una estabilidad similar a la de los cluster con Ag₂ y Ag₃. A su vez, debido a la interacción **Ag-Ag**, los valores de OP y BO disminuyeron alrededor del 7% y 8%, respectivamente, para el caso del cluster Cd-Ag₂; pero aumentó aproximadamente un 9% estos parámetros para Ag₃. A pesar que para

ambos casos los resultados fueron coherentes, el principal problema radicó en que el cluster Cd-Ag no se encontró fuertemente unido al sustrato.

<i>Sistema</i>	<i>Enlace</i>	<i>Distancia (Å)</i>	<i>OP</i>	<i>BO</i>	<i>BO_M</i>	<i>BO_L</i>
<i>Cor</i>	(C-C) _{Aislado}	1,43	0,78	1,20	0,70	1,25
	Cd-Ag	2,78	0,49	0,76	0,42	1,08
	(Cd-Ag) _{Aislado}	2,78	0,75	0,48	0,32	1,09
<i>Cd-Ag₁/Cor</i>	Ag-C	3,23	0,05	0,06	-	-
	C-C	1,42	0,76	1,17	0,63	1,24
	Ag-Ag	-	-	-	-	-
	(Ag-Ag) _{Aislado}	-	-	-	-	-
	Cd-Ag	2,77	0,43	0,66	0,35	1,04
	(Cd-Ag) _{Aislado}	2,77	0,45	0,70	0,19	1,07
<i>Cd-(v)Ag₂/Cor</i>	Ag-C	3,15	0,06	0,08	-	0,06
	C-C	1,43	0,76	1,16	0,47	1,24
	Ag-Ag	2,61	0,57	0,87	0,52	1,12
	(Ag-Ag) _{Aislado}	2,60	0,61	0,95	0,48	1,33
	Cd-Ag	2,85	0,36	0,53	0,28	0,69
	(Cd-Ag) _{Aislado}	2,85	0,38	0,56	0,22	0,77
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor</i>	Ag-C	3,23	0,05	0,06	-	-
	C-C	1,43	0,78	1,20	0,70	1,25
	Ag-Ag	2,70	0,45	0,67	0,20	0,71
	(Ag-Ag) _{Aislado}	2,73	0,42	0,61	0,30	0,77

Tabla 4.6: Valores de OP y BO usando DDEC6 y con el método de Mulliken (BO-M) y de Lodwin (BO-L), además de la distancia de enlace de interés para los sistemas Ag_n/Cor optimizados.

<i>Sistema</i>	<i>Enlace</i>	<i>Distancia (Å)</i>	<i>OP</i>	<i>BO</i>	<i>BO_M</i>	<i>BO_L</i>
<i>Cor-E</i>	(C-O) _{Aislado}	1,44	0,61	0,89	0,71	1,02
	Cd-Ag	2,70	0,50	0,78	0,38	1,06
	(Cd-Ag) _{Aislado}	2,78	0,75	0,48	0,32	1,09
<i>Cd-Ag₁/Cor-E</i>	Ag-O	2,22	0,35	0,49	0,20	0,48
	C-O	1,54	0,50	0,69	0,28	0,83
	Ag-Ag	-	-	-	-	-
	(Ag-Ag) _{Aislado}	-	-	-	-	-
	Cd-Ag	2,82	0,39	0,60	0,19	0,98
	(Cd-Ag) _{Aislado}	3,44	0,16	0,23	-	0,55
<i>Cd-(b)Ag₂/Cor-E</i>	Ag-O	2,66	0,15	0,20	0,10	0,19
	C-O	1,46	0,58	0,82	0,58	0,96
	Ag-Ag	2,60	0,57	0,88	0,46	1,13
	(Ag-Ag) _{Aislado}	2,58	0,58	0,86	0,48	1,33
	Cd-Ag	2,98	0,26	0,36	0,14	0,61
	(Cd-Ag) _{Aislado}	2,85	0,38	0,56	0,22	0,71
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor-E</i>	Ag-O	2,12	0,45	0,65	0,47	0,72
	C-O	1,44	0,61	0,89	0,71	1,02
	Ag-Ag	2,68	0,39	0,53	-0,24	0,73
	(Ag-Ag) _{Aislado}	2,70	0,45	0,67	0,30	0,77

Tabla 4.7: Valores de OP y BO usando DDEC6 y con el método de Mulliken (BO-M) y de Lodwin (BO-L), además de la distancia de enlace de interés para los sistemas Ag_n/Cor-E optimizados.

Luego, al realizar el mismo análisis con los sistemas con grupo epoxi (Cd-Ag_n/Cor-E) los valores OP y BO para los enlaces Cd-Ag no presentaron una tendencia marcada en lo que es su comportamiento para los distintos tamaños de cluster (ver Tabla 4.7). Con respecto al cluster soportado y el cluster aislado, presentaron valores de OP y BO de una magnitud similar, lo cual contribuye a su estabilidad. Estos resultados fueron soportados por los valores calculados de BO_M y BO_L. Asimismo, se calculó los valores de OP y BO para los enlaces con el oxígeno del grupo epoxi (**Ag-O** y **C-O**); siendo los mismos significativos y a su vez, presentando el mismo orden que para el caso de los sistemas sin Cd [38]. Este resultado confirma que el cluster Cd-Ag presentó una interacción fuerte y,

por ende, una buena unión al sustrato. Por otro lado, el enlace **Ag-Ag** para el cluster soportado como el aislado, expusieron diferencias en torno a los valores de OP y BO en un rango entre 2% y 22%. De esta manera, este análisis confirmó la importancia del grupo epoxi para la unión de los clusters Cd-Ag como también la de los clusters Ag_n [38]. Dado que la adsorción del Cd sobre el sistema $Ag_n/Cor-E$ generó un cambio en el *band gap* del sistema, por lo que es posible esperar que estos sistemas funcionalizados sean candidatos para aplicar para la detección de Cd.

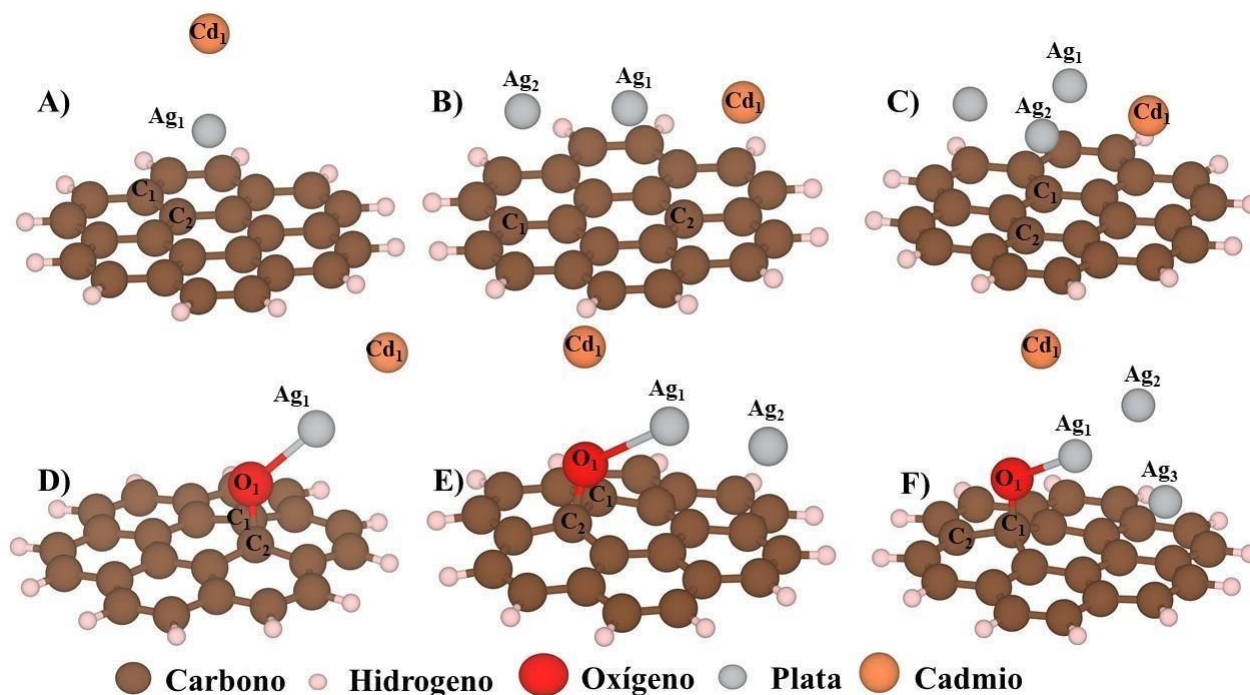


Figura 4.9: Átomos seleccionados para el análisis de OP y BO de los sistemas A) Cd- Ag_1/Cor , B) Cd-(v) Ag_2/Cor , C) Cd-(b) Ag_3/Cor , D) Cd- $Ag_1/Cor-E$, E) Cd-(b) $Ag_2/Cor-E$ y E) Cd-(b) $Ag_3/Cor-E$.

4.4.1.4. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO QUÍMICO

Para estudiar la estructura electrónica de los sistemas de Ag_n/Cor y $Ag_n/Cor-E$ de mayor estabilidad se ha realizado un análisis de los orbitales moleculares de frontera. Tomando como ejemplo el caso de los sistemas Ag_1/Cor y $Ag_1/Cor-E$, en los momentos anterior y posterior de la adsorción de Cd, la **Figura 4.10 (A-D)** muestra que la densidad electrónica para los orbitales HOMO y LUMO de los átomos de Ag y Cd presentan principalmente una forma esférica, induciendo que la interacción entre ellos es a través de orbitales s. Con respecto a la adsorción del Cd sobre el coroneno, la interacción no ha generado estados LUMO para un valor de isosuperficie igual a 0,02. Caso contrario, la

interacción del grupo epoxi y la Ag permite la visualización de estados LUMO tanto en la etapa previa a la adsorción de Cd, como también luego de ésta. Esto está relacionado a los procesos de transferencia de carga que genera que los átomos de Ag y Cd resulten con carga positiva.

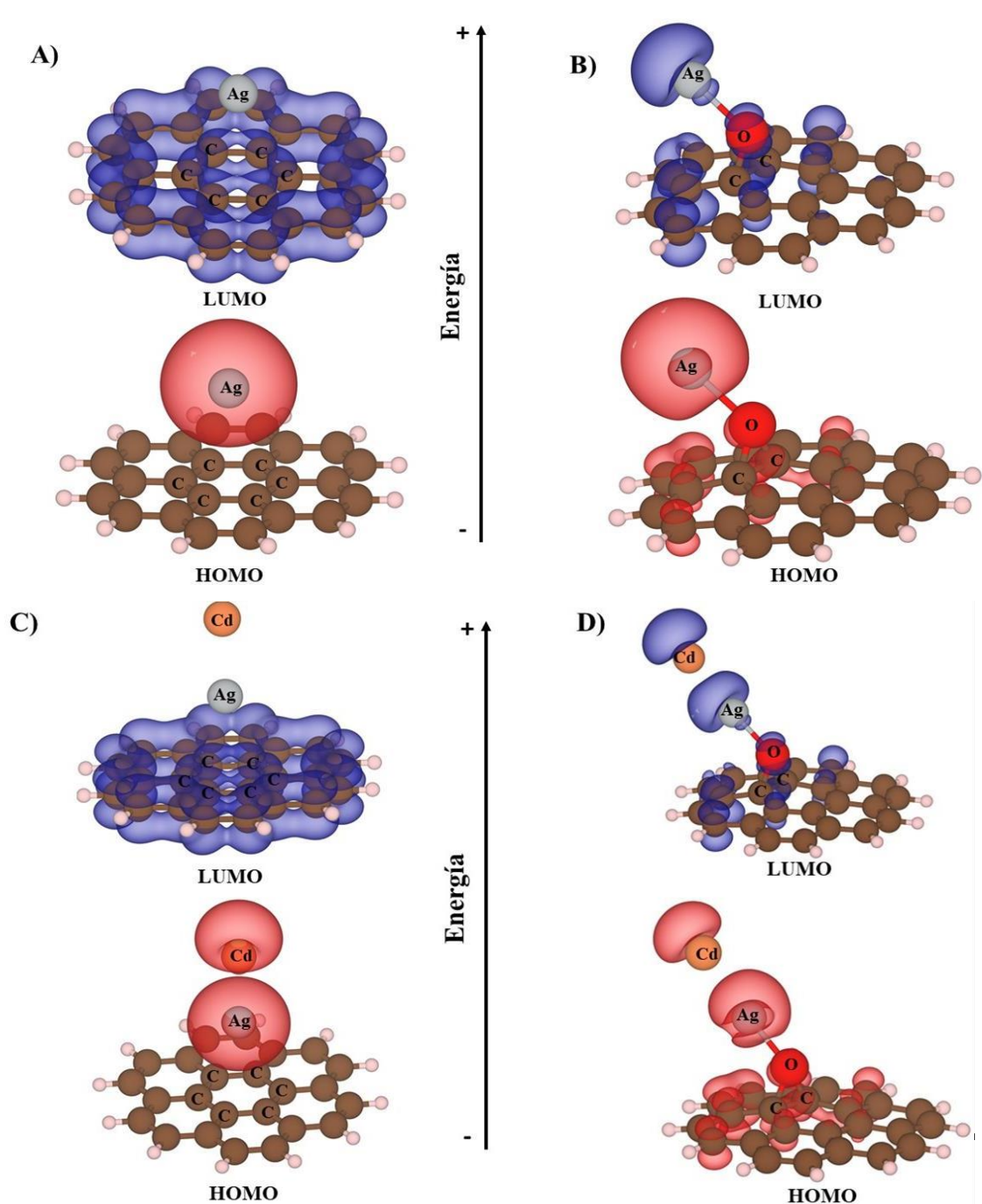
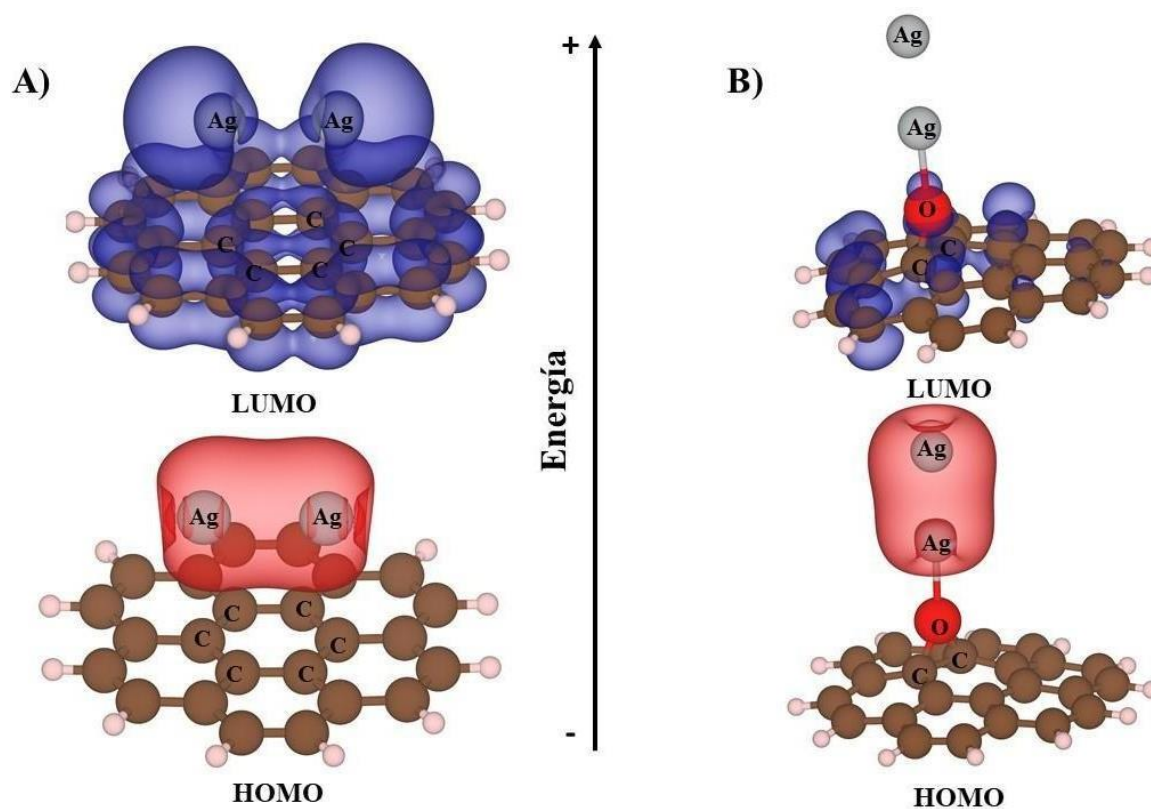


Figura 4.10: Representación de los orbitales HOMO y LUMO para A) Ag_1/Cor y B) $\text{Ag}_1/\text{Cor-E}$, C) $\text{Cd-Ag}_1/\text{Cor}$ y D) $\text{Cd-Ag}_1/\text{Cor-E}$. El isovalor de isosuperficie es 0,02 para todos los sistemas.

El fenómeno del anterior sistema también se aprecia para los sistemas Ag_n/Cor y $\text{Ag}_n/\text{Cor-E}$ ($n=2,3$) antes y después de la adsorción (**Figuras 4.11 y 4.12**). Sin embargo, se ha observado que previo a la adsorción del Cd, los sistemas del sustrato coroneno no presentan interacción con los clusters Ag_2 y Ag_3 , lo cual es observable a partir de los estados LUMO de estos sistemas y los estados HOMO localizados sobre los átomos de Ag. Lo que se evidencia aún más por el hecho de que los lóbulos del estado LUMO no reduzcan su tamaño. Respecto a los clusters Ag_2 y Ag_3 con sistemas del grupo epoxi el comportamiento cambia. Aún para el caso del cluster Ag_3 se ha podido apreciar la existencia de estados LUMO previo a la adsorción de Cd, aunque a un menor nivel, correspondiente a la interacción entre el átomo de Ag y O. Luego, una vez adsorbido el Cd, para ambos sistemas (coroneno y coroneno funcionalizado) desaparece parte de los estados LUMO sobre los átomos de Ag haciendo que aparezcan en algunos casos estados LUMO sobre los de Cd. Esto sugiere una transferencia de carga entre estos dos átomos.



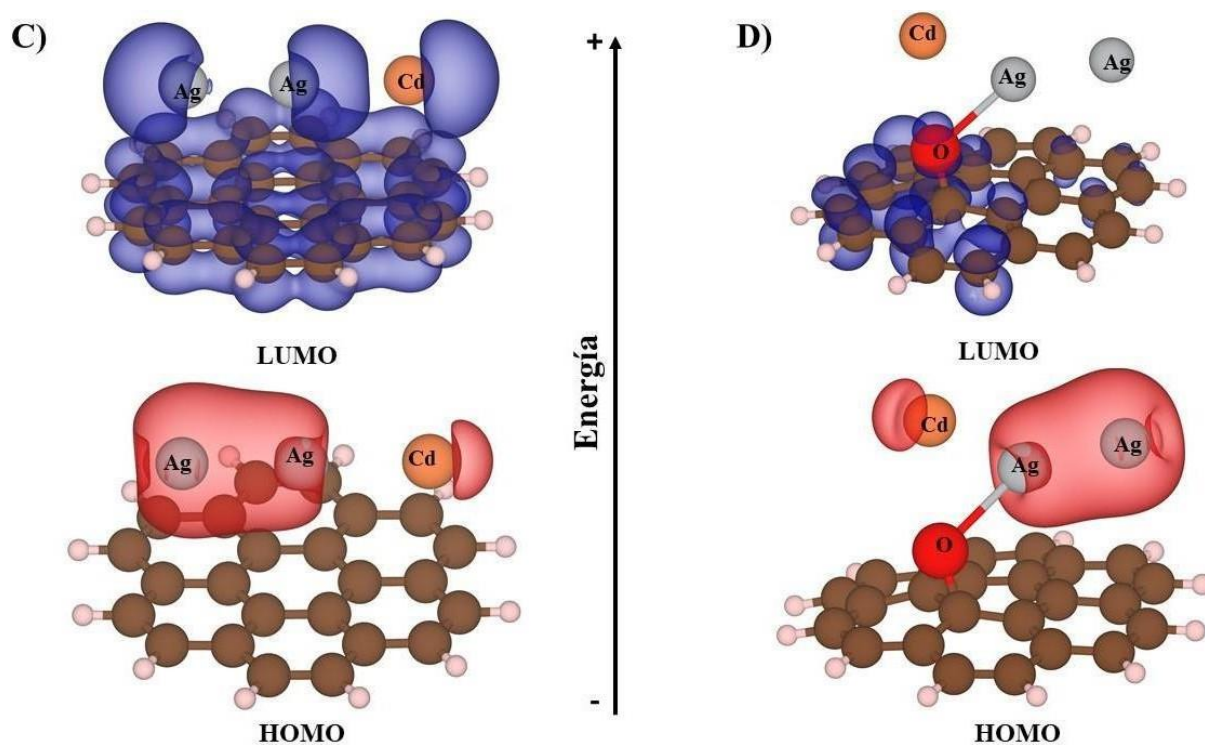
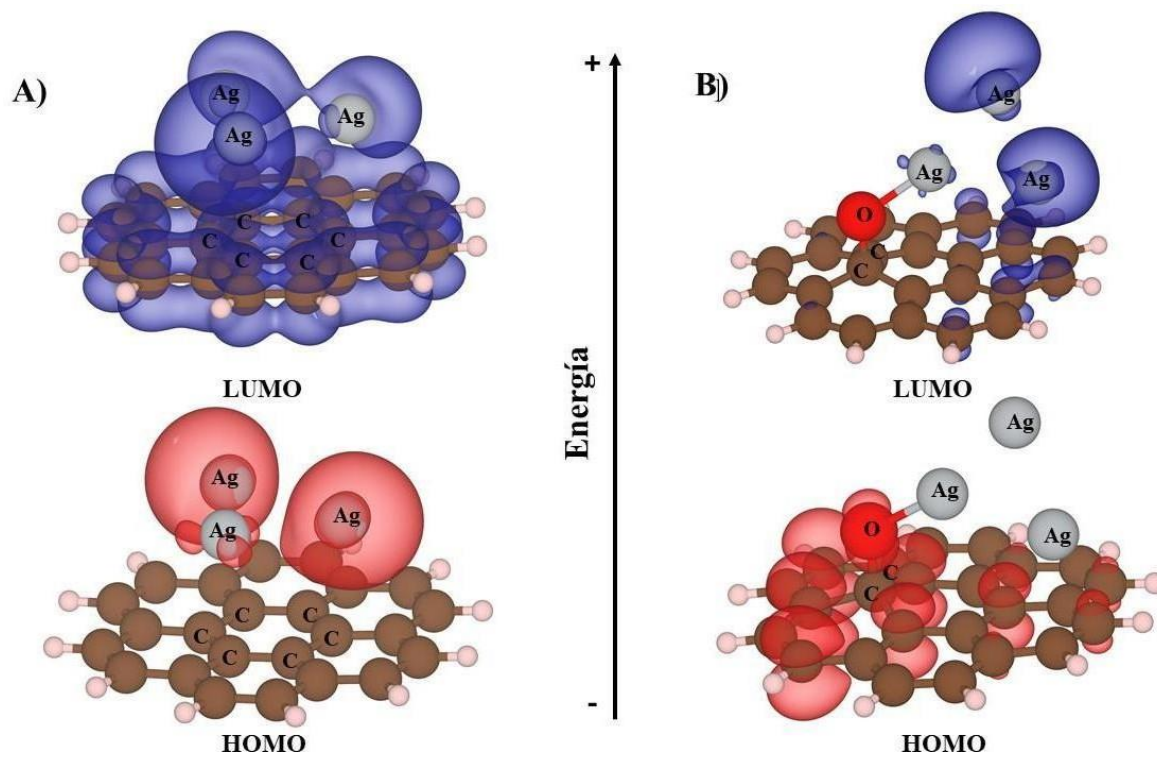


Figura 4.11: Representación de los orbitales HOMO y LUMO para A) Ag_2/Cor y B) $\text{Ag}_2/\text{Cor-E}$, C) $\text{Cd(v)Ag}_2/\text{Cor}$ y D) $\text{Cd(b)Ag}_2/\text{Cor-E}$. El isovalor de isosuperficie es 0,02 para todos los sistemas.



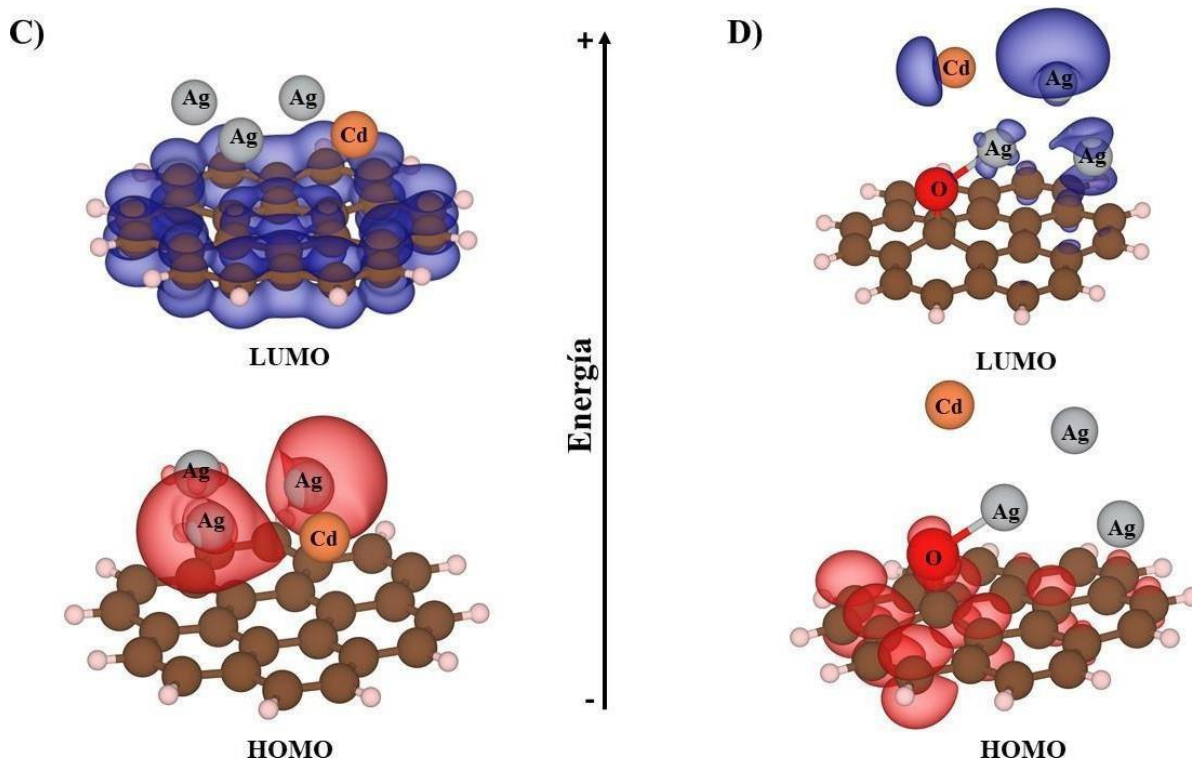


Figura 4.12: Representación de los orbitales HOMO y LUMO para A) Ag_3/Cor y B) $\text{Ag}_3/\text{Cor-E}$, C) $\text{Cd-(b)Ag}_3/\text{Cor}$ y D) $\text{Cd-(b)Ag}_3/\text{Cor-E}$. El isovalor de isosuperficie es 0,02 para todos los sistemas.

Coincidiendo con lo anterior, las **Figuras 4.13-4.15** muestran el mismo resultado para la etapa posterior a la adsorción de Cd; en este caso incluyendo los estados HOMO-1 y LUMO+1. Para ello, los cálculos fueron desarrollados haciendo un enfoque de clusters y utilizando un conjunto de bases *doble-zeta*. A pesar que se haya utilizado un enfoque y set de bases bastante diferentes en este caso, las isosuperficies HOMO y LUMO son coincidentes en la forma y locación de las mostradas antes. En el caso de los sistemas con coroneno, los estados LUMO se sitúan sobre el sustrato y los estados HOMO con forma esférica sobre los átomos de Ag y Cd; mientras que los estados HOMO y LUMO se concentran sólo sobre los metales para los sistemas funcionalizados. Por otro lado, al observar las **Figuras 4.13** y **4.14** de los sistemas de Ag_n/Cor y $\text{Ag}_n/\text{Cor-E}$ ($n=1,2$), los niveles HOMO-1 y LUMO+1 se encuentran relacionados principalmente con los átomos de C del sustrato. Solo para los sistemas con Ag_n/Cor y $\text{Ag}_n/\text{Cor-E}$ ($n=3$), como consecuencia del agregado de átomos existe una dispersión energética lo que genera una contribución de los estados HOMO-1 y LUMO+1 por parte de los átomos de Ag y Cd, **Figura 4.15**. Estos últimos resultados evidencian la interacción entre los átomos de Ag y

Cd, y los de Ag y O, coincidiendo con lo mencionado anteriormente y a su vez, resaltando que los estados de dichos átomos forman parte de los orbitales frontera.

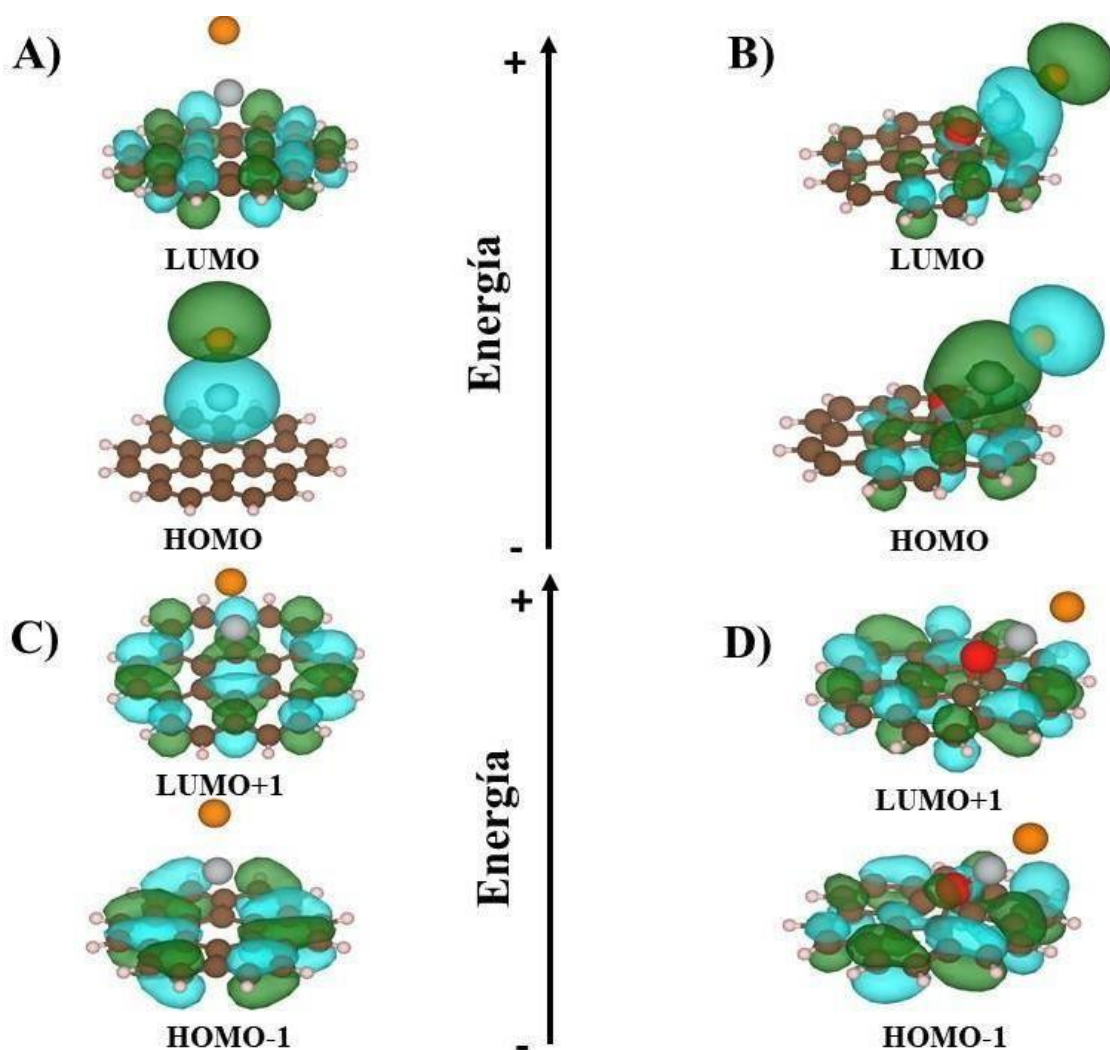


Figura 4.13: Orbitales frontera para los estados HOMO y LUMO de los sistemas A) Cd-Ag₁/Cor y B) Cd-Ag₁/Cor-E, y los estados HOMO-1 y LUMO+1 de los sistemas C) Cd-Ag₁/Cor y D) Cd-Ag₁/Cor-E. El color verde y celeste representan las isosuperficies de los estados spin up y spin down, utilizando un isovalor igual a 0,02 para ambos sistemas.

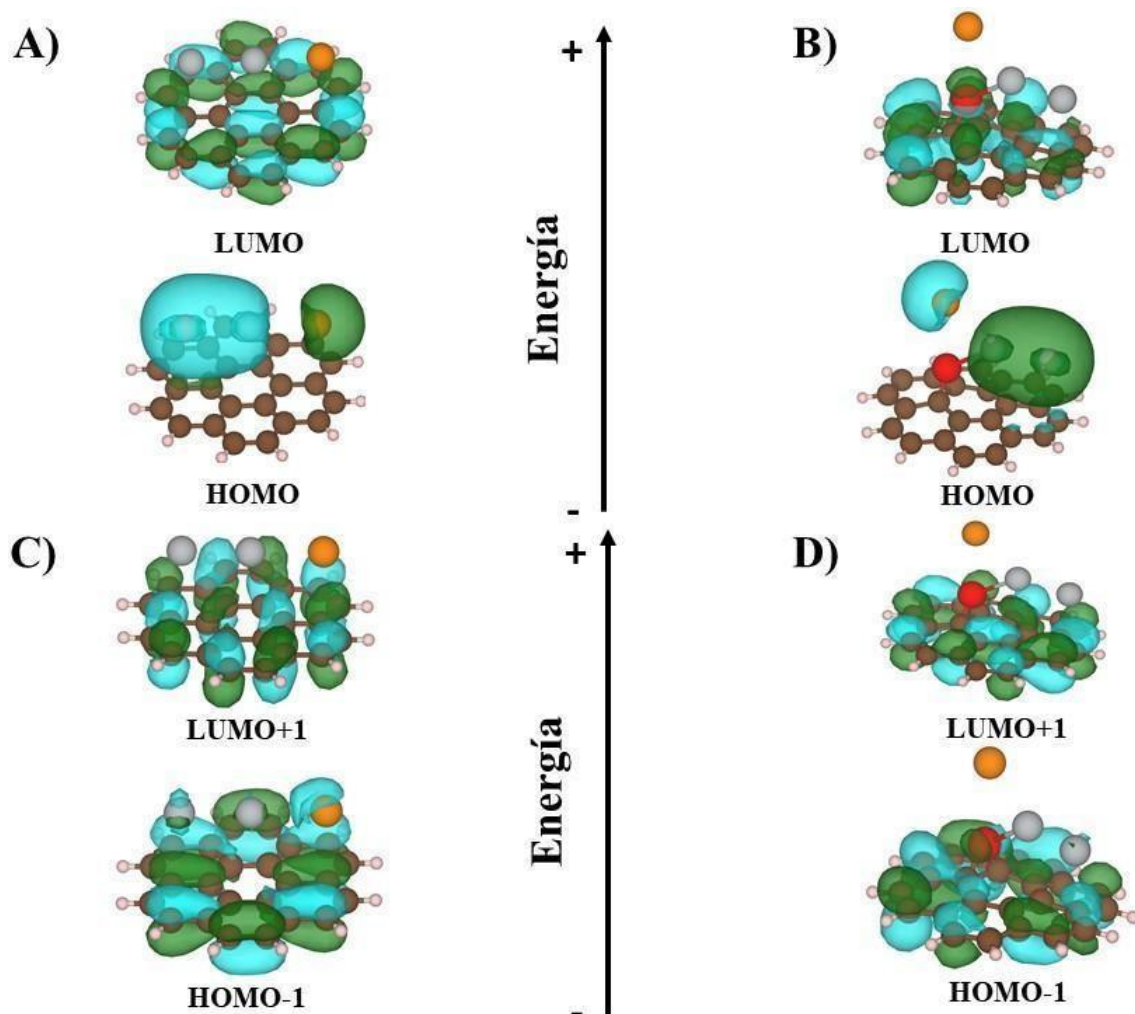


Figura 4.14: Orbitales frontera para los estados HOMO y LUMO de los sistemas A) $\text{Cd-Ag}_2/\text{Cor}$ y B) $\text{Cd-Ag}_2/\text{Cor-E}$, y los estados HOMO-1 y LUMO+1 de los sistemas C) $\text{Cd-Ag}_2/\text{Cor}$ y D) $\text{Cd-Ag}_2/\text{Cor-E}$. El color verde y celeste representan las isosuperficies de los estados spin up y spin down, utilizando un isovalor igual a 0,02 para ambos sistemas.

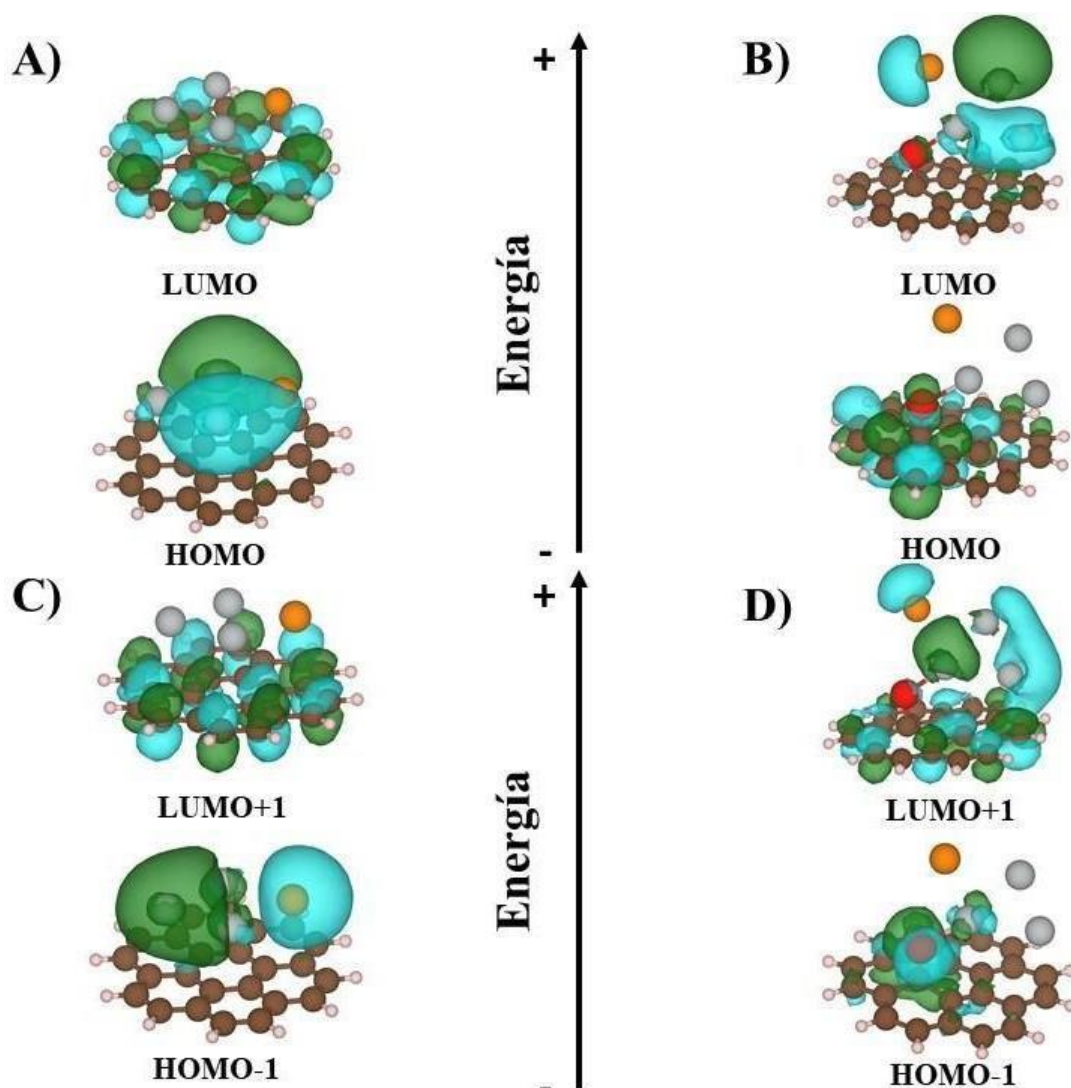


Figura 4.15: Orbitales frontera para los estados HOMO y LUMO de los sistemas A) Cd-Ag₃/Cor y B) Cd-Ag₃/Cor-E, y los estados HOMO-1 y LUMO+1 de los sistemas C) Cd-Ag₃/Cor y D) Cd-Ag₃/Cor-E. El color verde y celeste representan las isosuperficies de los estados spin up y spin down, utilizando un isovalor igual a 0,02 para ambos sistemas.

Para evaluar la capacidad de adsorción de Cd para las estructuras estudiadas, se obtuvieron la banda de energía y la función de trabajo antes y después de la adsorción. Los valores de los cambios (Δ) de dichos parámetros expresado como valor absoluto, son mostrados en la Tabla 4.8. Para la obtención de los resultados mostrados con un enfoque sin restricciones, los cálculos han sido realizados usando orbitales con spin up y down, representados como α y β respectivamente. De esta tabla de se puede observar que existe un cambio en la banda de energía luego de la adsorción, correspondiente a un valor mayor del 30%. A raíz de ello, a causa de que la conductividad eléctrica aumenta a medida que

E_g disminuye, el valor de ΔE_g puede emplearse para notar los cambios en la conductividad eléctrica que permitiría detectar la presencia de Cd. En este mismo sentido, se ha evaluado la función de trabajo (Φ) con la finalidad de evaluar la sensibilidad electrónica de la estructura Ag@Cdots propia de los sensores. Por lo que en el caso que una molécula o átomo se adsorba, modificaría el valor de Φ y ello produciría una señal eléctrica útil para el reconocimiento químico [39,40]. El parámetro fue evaluado evidenciándose que este valor se modifica cuando el Cd es adsorbido, aunque en menor proporción que el experimentado con la banda de energía. Por este motivo, no es muy aplicable la estructura híbrida Ag@Cdots como sensores del tipo Φ .

<i>Sistema</i>	<i>Spin</i>	<i>E_g(eV)</i>	<i>ΔE_g(eV)</i>	<i>%ΔE_g</i>	<i>Φ(eV)</i>	<i>Φ%</i>
Ag₁/Cor	α	1,56	-		3,05	-
	β	2,12	-		4,15	-
Cd-Ag₁/Cor	α	1,00	-0,56	-35,97	2,76	-10
	β	2,47	0,35	16,29	3,96	-5
Ag₂/Cor	-	1,95	-		3,35	-
Cd-(v)Ag₂/Cor	-	1,57	-0,90	-46,35	3,16	-20
Ag₃/Cor	α	0,60	-		2,82	-
	β	2,26	-		3,82	-
Cd-(b)Ag₃/Cor	α	0,81	0,21	33,93	2,85	1
	β	1,33	-0,93	-41,00	3,50	-8
Ag₁/Cor-E	α	0,51	-		3,38	-
	β	1,57	-		4,08	-
Cd-Ag₁/Cor-E	α	0,38	-0,13	-24,89	3,16	-6
	β	1,49	-0,08	-5,25	3,86	-5
Ag₂/Cor-E	-	1,02	-		3,76	-
Cd-(b)Ag₂/Cor-E	-	0,67	-0,81	-79,71	3,48	-10
Ag₃/Cor-E	α	1,39	-		3,30	-
	β	0,80	-		3,89	-
Cd-(b)Ag₃/Cor-E	α	1,45	0,05	3,75	3,26	-1
	β	0,87	0,08	9,64	3,92	1

Tabla 4.8: Cambios en los valores del band gap y función de trabajo previo y posterior a la adsorción de Cd.

Finalmente, para completar el análisis respecto a la capacidad de adsorción o detección del Cd por parte de la estructura Ag@Cdots; se ha realizado un estudio de su dureza química, del potencial químico y de su electronegatividad. Este tipo de parámetro ha sido utilizado por otros investigadores para realizar estudios de esta índole [39,40]. En la Tabla 4.9 se muestran los resultados obtenidos para las descripciones químicas previo a la adsorción de Cd, y luego de ella.

En lo que respecta a la dureza química, el valor antes de la adsorción de Cd para el caso de los sistemas funcionalizados (Ag_n/Cor-E) mostraron ser más blandas que las sin funcionalizar. Esto significa que las estructuras del primer caso pueden modificar su estructura electrónica a partir de la transferencia de carga, permitiéndoles tener mayor capacidad para interactuar con otras especies químicas. Por otro lado, los valores de potencial químico aumentan generalmente luego de la adsorción de Cd para cada estructura, indicando que la mismas se mantienen estable (en los sistemas con estructura de cascara abierta esto ocurre a veces para uno de los spines).

<i>Sistema</i>	<i>Spin</i>	$\eta(eV)$	$\mu(eV)$	$\chi(eV)$
<i>Ag₁/Cor</i>	α	0,78	-3,05	3,05
	β	1,06	-4,15	4,15
<i>Cd-Ag₁/Cor</i>	α	0,50	-2,76	2,76
	β	1,23	-3,96	3,96
<i>Ag₂/Cor</i>	-	0,97	-3,35	3,35
<i>Cd-(v)Ag₂/Cor</i>	-	0,78	-3,16	3,16
<i>Ag₃/Cor</i>	α	0,30	-2,82	2,82
	β	1,13	-3,82	3,82
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor</i>	α	0,41	-2,85	2,85
	β	0,67	-3,50	3,50
<i>Ag₁/Cor-E</i>	α	0,26	-3,38	3,38
	β	0,78	-4,08	4,08
<i>Cd-Ag₁/Cor-E</i>	α	0,19	-3,16	3,16
	β	0,74	-3,86	3,86
<i>Ag₂/Cor-E</i>	-	0,51	-3,76	3,76
<i>Cd-(b)Ag₂/Cor-E</i>	-	0,34	-3,48	3,48
<i>Ag₃/Cor-E</i>	α	0,70	-3,30	3,30
	β	0,40	-3,89	3,89
<i>Cd-(b)Ag₃/Cor-E</i>	α	0,72	-3,26	3,26
	β	0,44	-3,92	3,92

Tabla 4.9: Valores de dureza química, potencial químico y electronegatividad previo y posterior a la adsorción del Cd.

4.5. CONCLUSIONES PARCIALES

Para evaluar la capacidad de detección de Cd empleando sensores modificados con el nanomaterial Ag@Cdots, se usó DFT para investigar la factibilidad. A partir de diferentes técnicas teóricas de esta metodología se evaluó la adsorción de Cd sobre clusters de plata ($n=1,3$) soportados sobre la superficie de Cdots, modelada con coroneno (con y sin grupo epoxi). Dentro de los cálculos realizados se encontraban la estabilidad, estructura electrónica y parámetros de sensibilidad electrónica, de tal manera de inferir el rendimiento de la estructura Ag@Cdots para la detección del metal.

Se demostró que los átomos de plata presentan la capacidad de soportar el Cd a partir de la estabilidad de dicha interacción, habiendo una transferencia de carga desde el Cd hacia el sustrato confiriéndole una carga positiva. Luego, mediante el cálculo de Orden de Enlace (BO), Solapamiento Orbital (OP) y análisis de los orbitales frontera se concluyó que existe un solapamiento entre los orbitales de los átomos de Ag y Cd por lo que hay adsorción química. Viendo los estados HOMO y LUMO, la interacción entre la Ag y el Cd es por medio de los orbitales s. Con respecto a los dos sistemas (Ag_n/Cor y $Ag_n/Cor-E$), la presencia del grupo oxigenado le permite al Cluster Ag_n mantenerse unido al sustrato debido al enlace entre éste y el oxígeno. A causa de esta característica, la estructura del sistema funcionalizado resulta ser mejor para la adsorción de Cd.

Por último, se demostró la sensibilidad de la estructura híbrida para la adsorción del Cd a partir del *band gap* de los cálculos de DOS y orbitales frontera, evidenciando su potencial aplicación para la detección del Cd. Por lo tanto, los resultados obtenidos desde el punto de vista teórico, pueden ser prometedores para desarrollar un sensor dopado con este nanomaterial para la detección de este contaminante medioambiental.

4.6. REFERENCIAS

1. Yifru A., Dare G., Demissie T.B., Mehretie S., Admassie S., Cheap and sensitive polymer/bismuth film modified electrode for simultaneous determination of Pb(II) and Cd(II) ions, *Heliyon*, Elsevier BV,2021,10,e08215.
2. Charoensuk J., Thonglao J., Wichaiyo B., Mukdasai K., Santaladchaiyakit Y., Srijaranai S., Mukdasai S., A simple and sensitive colorimetric sensor for cadmium (II) detection based on self-assembled trimethyl tetradecyl ammonium bromide and murexide on colloidal silica, *Microchemical Journal*,2021,160(B),105666.
3. Wang P., Meziani M.J., Fu Y., Bunker C.E., Hou X., Yang L., Msellek H., Zaharias M., Darby J.P., Sun Y.P., Carbon Dots versus nano-carbon/organic hybrids – dramatically different behaviors in fluorescence sensing of metal cations with structural and mechanistic implications, *Nanoscale Advances*,2021,3(8), 2316-2324.
4. Paydar S., Feizi F., Shamsipur M., Barati A., Chehri N., Taherpour A., Jamshidi M., An ideal ratiometric fluorescent probe provided by the surface modification of Carbon Dots for the determination of Pb_2^+ , *Sensors and Actuators B: Chemical*,2022,369,132243.
5. Plácido J., Bustamante-López S., Meissner K.E., Kelly D.E., Kelly S.L., Microalgae biochar-derived Carbon Dots and their application in heavy metal sensing in aqueous systems, *Science of The Total Environment*,2019,656,531-539.
6. Staikov G., Garcia S.G., Salinas D.R., 2D nucleation and growth phenomena in UPD of Cd on Ag(111) and Ag(100),*ECS Transactions*,2010,25(34),3-13.
7. Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*,1996,6, 15–50.
8. Kresse G., Furthmüller J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*,1996,54,11169–11186.
9. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*,1996,77,3865–3868.
10. Blöchl P.E., Projector Augmented-Wave-Method, *Physic Rev. B*,1994,50,17953-17979.
11. Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave-Method, *Phys. Rev. B.*,1999,59(3),1758-1775.

12. W.H.Press, Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., Numerical recipes, Cambridge University Press, New York, 1986.
13. Grimme S., Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15), 1787-1799.
14. Hernandez Rosas J.J., Ramirez Gutierrez R.E., Escobedo-Morales A., Chigo Anota E., First principles calculations of the electronic and chemical properties of graphene, graphene, and graphene oxide, *Journal of Molecular Modeling*, 2011, 17, 1133-1139.
15. García-Hernández E., Palomino-Asencio L., Catarino-Centeno R., Nochebuena J., Cortés-Arriagada D., Chigo-Anota E., In silico study of the adsorption of acetamiprid on functionalized carbon nanocones, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2021, 128, 114516.
16. Mathew K., Kulluru V.S.C., Mula S., Steinmann S.N., Henning R.G., Implicit self-consistent electrolyte model in plane-wave density-functional theory, *The Journal of chemical physics*, 2019, 151(23), 234101.
17. Mathew K., Sundaraman R., Letchworth-Weaver K., Arias T.A., Henning R.G., Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways, *The Journal of chemical physics*, 2014, 140(8), 084106.
18. Bader R.F.W., *Atoms in molecules, A quantum theory* (1990).
19. Limas N., Manz T.A., Chagemol program for performing DDEC Analysis (Version 3.4.4), 2016. <https://ddec.sourceforge.net>.
20. Manz T.A., Limas N.G., Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology, *RSC Advances*, 2016, 53, 47771-47801.
21. Limas N.G., Manz T.A., Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials, *RSC Advances*, 2016, 6(51), 45727-45747.
22. Nesse F., Software update: the ORCA program system, version 4.0, *Wires Computational Molecular Science*, 2017, 8(1), e1327.
23. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865–3868.
24. Grimme S., Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15), 1787-1799.
25. Schaefer H.F., ed., *Methods of Electronic Structure Theory III*, Springer Science + Business media, Llc, n.d.

26. Hay P.J., Wadt W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *The Journal of Computational Chemistry*, 1985, 82(1), 270-283.
27. Hay P.J., Wadt W.R., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *The Journal of Computational Chemistry*, 1985, 82(1), 299-310.
28. Wadt W.R., Hay P.J., Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *The Journal of Computational Chemistry*, 1985, 82(1), 284-298.
29. Mulliken R.S., Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I, *The Journal of Computational Chemistry*, 1955, 23(10), 1833-1840.
30. Sinanoglu O., DeRocco A.G., *Modern Quantum Chemistry*, American of Journal of Physics, 1967, 35(11), 1097.
31. P. Atkins, R. Friedman, The calculation of the Electronic Structure, in: *Mol. Quantum Mech.*, FOURTH Ed, Oxford University Press, Oxford, n.d., 287 –341.
32. Boys S.F., Bernardi F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Molecular Physics*, 1970, 19(4), 553-566.
33. Li M., Wei Y., Zhang G., Wang F., Li M., Soleymanabadi H., A DFT study on the detection of isoniazid drug by pristine, Si and Al doped C70 fullerenes, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, 118, 113878.
34. Liu Y., Liu C., Kumar A., A selective NO sensor based on the semiconducting BC2N nanotubes: a computational study, *Molecular Physics*, 2020, 118(24), e1798528.
35. Pearson R.G., Chemical Hardness and Density Functional Theory, *Journal of Chemical Science*, 2005, 117, 369-377.
36. Pearson R.G., The electronic chemical potential and chemical hardness, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1992, 255, 261-270.
37. Ambrusi R.E., García S.G., Pronsato M.E., Formation of Ag nanowires on graphite stepped surfaces. A DFT study, *Applied Surface Science*, 2015, 324, 710-717.
38. Robein Y., Ambrusi R.E., Pronsato M.E., Di Nezio M.S., Brizuela G., A theoretical study of the functionalized Carbon Dots surfaces binding with silver nanostructures, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2023, 1223, 114087.
39. Kose A., Yuksel N., Fellah M.F., Hydrogen adsorption on Ni doped carbon nanocone, *Diamond and Related Materials*, 2022, 12(4), 108921.

40. Yuksel N., Kose A., Fellah M.F, Pd, Ag and Rh doped (8,0) single-walled carbon nanotubes (SWCNTs): A DFT study on furan adsorption and detection, Surface Science, 2022, 715, 121939.

CAPÍTULO IV-B

***Sensor electroquímico
serigrafiado modificado con
nanopartículas de plata:
herramienta para el control
de contaminantes de interés
emergente en el polen de
abeja***

4.7. INTRODUCCIÓN

El polen corbicular es un producto apícola generado por las abejas melíferas durante el proceso de polinización [1]. El mismo es recogido del polen floral por parte de las abejas, que se encargan de aglutinarlo con el néctar y sus propias sustancias salivares para formar "cargas corbiculares", para finalmente depositarlo en la colmena. El ser humano tiende a consumirlo habitualmente debido a los beneficios nutricionales asociados a los polifenoles, flavonoides y ácidos fenólicos, que actúan como antioxidantes, antibióticos, antiinflamatorios y antialérgicos [2]. Por otro lado, el contenido en vitaminas y enzimas sirve para tratar afecciones hepáticas y digestivas [3]. Sin embargo, a causa de que el polen es utilizado como alimento, es importante verificar la ausencia de contaminantes. Generalmente, éste suele estar expuesto a una gran variedad de fuentes contaminantes desde su inicio como, por ejemplo: insecticidas, pesticidas, contaminantes orgánicos y metales pesados [4]. Con respecto a este último tipo de contaminante, los metales como el cadmio y el plomo pueden estar presentes en el polen a partir del uso de fertilizantes minerales, pesticidas en las regiones agrícolas y a la exposición al tráfico de vehículos por los gases que liberan [5,6]. La acumulación del plomo y cadmio en el cuerpo humano puede afectar órganos vitales como el riñón, hígado y en los huesos, ocasionando trastornos sobre la salud [7].

Por ese motivo, es necesario la implementación de un método analítico sencillo y rentable que pueda utilizarse en la determinación de estas especies químicas. En el **Capítulo I**, se comentó brevemente las características y aplicaciones de sensores electroquímicos como los electrodos serigraviados o Screen Printed Electrodes (SPE, *por sus siglas en inglés*). Los mismos han sido utilizados para la determinación de diversos tipos de contaminantes (orgánicos, bacteriológicos, metales pesados, etc) en diferentes tipos de muestra, aprovechando su fácil empleo, tiempo de respuesta rápida y poder de miniaturización [8]. Generalmente, para la detección de cadmio y plomo suele utilizarse técnicas costosas y que requieren de un analista experimentado, como lo son la Espectroscopia de Absorción Atómica, Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente y Espectrometría de Fluorescencia Atómica; siendo AAS, ICP-MS y AFS *por sus siglas en inglés*, respectivamente [9-12]. La implementación de un SPE en una técnica alternativa como Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada (SWASV, *por sus siglas en inglés*) puede presentarse como una opción más económica, rápida y con un elevado nivel de sensibilidad. A su vez, modificar la superficie del SPE

con nanopartículas puede mejorar la sensibilidad de la medición, ya que las mismas aumentan el área superficial y la transferencia de masa y electrones [13]. En la actualidad existen nuevos enfoques respecto a la síntesis de nanopartículas, entre ellas las de plata (AgNps), las cuales se centran en la utilización de compuestos naturales como la miel, glucosa o té. Esto permite evitar el uso de reactivos tóxicos y costosos [14,15]. En lo que nos concierne, los electrodos serigrafiados modificados con nanopartículas de plata, no se han utilizado en la determinación simultánea de plomo y cadmio empleando SWASV. Debido a las razones antes planteadas, el desarrollo de un sensor SPE modificado con AgNps, se plantea como una herramienta prometedora para la determinación de metales pesados usando SWASV en muestra de polen corbicular.

4.8. OBJETIVOS

En este trabajo se utilizaron AgNps sintetizadas empleando un método amigable con el ambiente, para modificar un electrodo serigrafiado comercial (Screen Printed Electrode, SPE) para la determinación de plomo y cadmio en muestras de polen corbicular de la zona de Hilario Ascasubi, empleando Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada.

4.9. EXPERIMENTAL

4.9.1. REACTIVOS Y SOLUCIONES

Para la preparación de todas las soluciones se utilizó agua ultrapura ($18\text{ M}\Omega\text{ cm}$), siendo los reactivos, usados en cada una de esas preparaciones, de grado analítico.

- Se preparó una solución de plata de $5,88 \times 10^{-3}\text{M}$, disolviendo en 100,0 mL de agua 0,0998 g de AgNO_3 (99,9% de pureza, Merck).
- Una solución de NaOH 0,1 M (Anedra, Argentina) fue preparada disolviendo 0,40 g de la sal en 100,0 mL de agua.
- Solución de miel 25% (m/v) empleada para la síntesis de las AgNPs. La miel fue adquirida en una colmena libre de contaminantes en el apiario ecológico de Punta Indio, Buenos Aires, Argentina.
- Las soluciones patrón de Pb (999 mg/L) y Cd (1000 mg/L) se prepararon disolviendo la cantidad requerida de la sal $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) y de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) en ácido nítrico 20% (v/v), diluyendo hasta el volumen final con agua.
- HNO_3 (Merck).
- N, N-Dimetil Formamida (DMF) (Sigma Aldrich).

- Alúmina (Sigma Aldrich).
- Ferrocianuro de potasio (II) (Sigma Aldrich).
- Cloruro de potasio (Cicarelli).

4.9.2. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE POLEN

Las muestras de polen recogidas son procedentes de la zona de Hilario Ascasubi, Buenos Aires, Argentina; siendo las mismas de diferente origen estacional (primavera/verano). Primeramente, las muestras fueron secadas en una estufa hasta peso constante a una temperatura de 105°C. Luego, se pesaron 5,0 g de cada una de las muestras secas en crisoles de porcelana, para posteriormente introducirla en una mufla a 400°C. El calentamiento se realizó durante un periodo de 12 h, hasta obtener cenizas blancas. Si la temperatura de la mufla superara los 425°C podría provocar pérdida de plomo por volatilización. Las cenizas se retomaron con una solución de HNO₃ diluido (10%) en un matraz de 25,0 mL. Puesto que las muestras son de origen natural, partículas insolubles pudieron quedar remanentes luego del tratamiento realizado, por lo que se realizó un paso de filtración. Finalmente se llevó a volumen final con agua.

4.9.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS AgNps

Las nanopartículas de plata que fueron empleadas para modificar el electrodo SPE, se obtuvieron a partir de una modificación de la síntesis propuesta por *González Fa y col.* [16]. De forma resumida, se agregó 135 µL de la solución de AgNO₃ 5,88 x 10⁻³ M, 20 µL de la solución de miel 25% y 400 µL de la solución de NaOH 0,1M en un matraz de 10,0 mL y luego se enrasó con agua. A continuación, se agitó durante 60s en un vortex, observándose una coloración amarillenta que confirma la presencia de AgNps [17]. Las AgNps sintetizadas presentaron una gran estabilidad durante un período mínimo de un año, las cuales fueron mantenidas en la oscuridad y a una temperatura de 4°C.

Las AgNPs sintetizadas se caracterizaron espectroscópicamente a partir del Plasmón de Resonancia Superficial Localizado (LPSR) característico de estas nanopartículas. Para ello se empleó un Espectrofotómetro UV-Vis Cary 60 (Agilent, EE.

UU) y una cubeta de cuarzo. A partir de las imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión 100 CX (JEOL, Japón)), se pudo obtener información correspondiente a la morfología de las mismas. Para llevar a cabo la medición, se colocaron dos gotas de la suspensión en una malla de cobre, dejando secar a temperatura ambiente.

4.9.4. MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SPE

El electrodo serigrafiado comercial (BVT technologies, República Checa) es un dispositivo electroquímico que dispone los tres electrodos convencionales (electrodo de referencia de Ag cubierto de AgCl, contraelectrodo de grafito y electrodo de trabajo de grafito en una única estructura miniaturizada. Para modificarlo se agregó en su superficie una suspensión de AgNps y N, N- dimetilformamida (DMF). Esta suspensión se obtuvo mezclando 0,5 mL de la suspensión de AgNps con 1,0 mL de DMF dentro de un tubo eppendorf y sonicando durante 30 min en un baño de ultrasonido (Potencia de 50 W). Se tomaron 4,0 μ L de esta suspensión y se depositaron sobre la superficie del electrodo de trabajo del SPE por medio de la técnica *Drop-Casting*, **Figura 4.16** [18]. Finalmente, se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente, obteniéndose el electrodo modificado, SPE/AgNps.

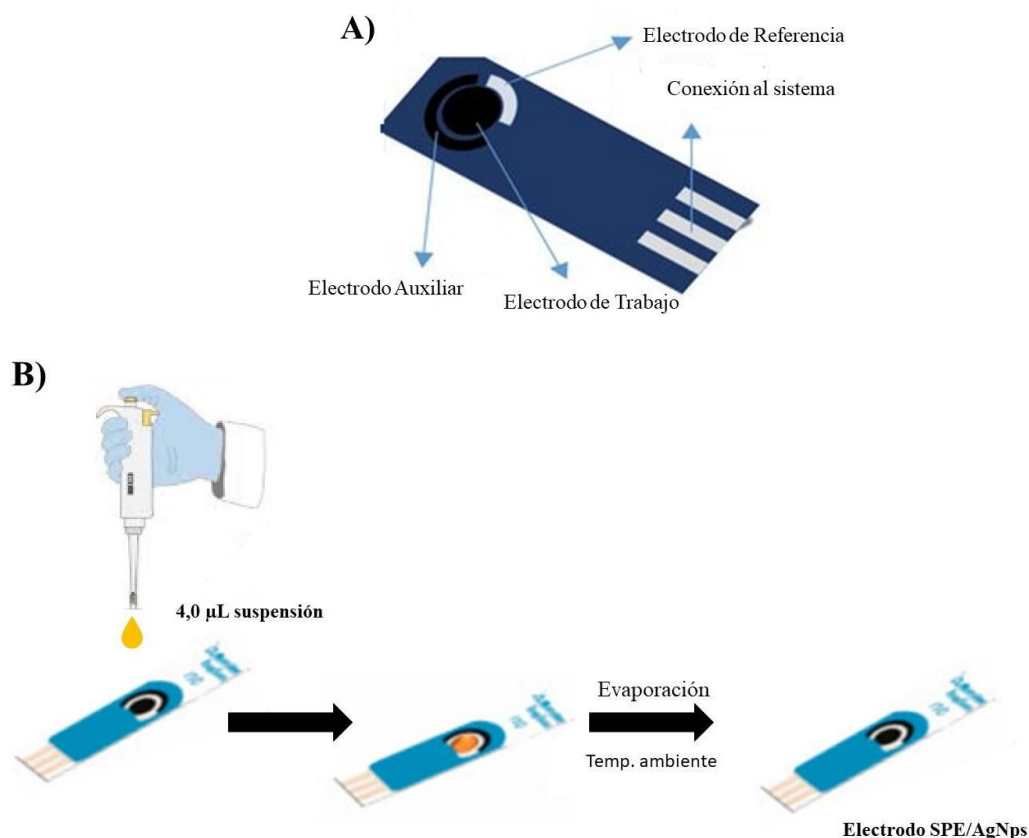


Figura 4.16: A) Esquema del SPE y B) la modificación del mismo por la metodología *Drop-Casting*.

Para confirmar la deposición de las AgNps sobre el electrodo de trabajo del SPE, se obtuvieron las imágenes mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, de sus

siglas en inglés), empleando un microscopio electrónico de barrido (Microscopio LEO EVO-40 XVP con un detector SE1 (Zeiss, Alemania)). Asimismo, se aplicó la Voltamperometría Cíclica (VC), empleando un Potenciostato Epsilon (BASi-Bioanalytical Systems, EE. UU), para a partir de los voltagramas evaluar la presencia de las AgNPs depositadas sobre el electrodo de SPE/AgNps. Como electrolito soporte se usó una Solución de Buffer Fosfato de sodio (PBS) de 0,1 M, pH= 7,0.

4.9.5. DETERMINACIÓN DE Pb y Cd EMPLEANDO SWASV

En muestras de polen corbicular, se determinó el contenido de Pb y Cd utilizando la técnica de SWASV. El sistema de medición estaba compuesto de una celda electroquímica de 10,0 mL con una Solución Buffer de Acetato de sodio/ácido acético 0,1 M (ABS) de pH igual a 4,50 usada como electrolito soporte, y del sensor SPE/AgNps para la determinación (**Figura 4.17**). Las condiciones operacionales fueron optimizadas con la intención de obtener la máxima respuesta de corriente posible, siendo estas descriptas en la *Sección 4.10.3*. Para la deposición de los metales se usó un tiempo de deposición de 180s a -1,4 V con agitación. Terminada la agitación se implementó un tiempo de descanso de 10s, para finalmente registrar los voltamperogramas correspondientes. El intervalo de potencial de estudio y los parámetros optimizados de SWASV fueron:

- Potencial Inicial (E_i): -1,4 V.
- Potencial Final (E_f): 0 V.
- Frecuencia (f): 40 Hz.
- Salto de potencial (ΔE): 8 mV.
- Amplitud (ΔE_{sw}): 100 mV.

Luego de transcurrida la medición, se realizó un paso de limpieza previo a la siguiente determinación, de tal modo de asegurar que la superficie del electrodo quede libre de los metales de interés. Para ello, se aplicó un potencial de 0,0 V durante 30 s en condiciones de agitación mecánica. No fue necesario trabajar bajo condiciones de gas inerte, ya que la presencia de oxígeno no afecta a la medición.



Figura 4.17: Sistema de medición usado para los análisis electroquímicos.

4.10. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.10.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS AgNps

4.10.1.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Las propiedades ópticas de la suspensión de AgNps se analizaron por espectroscopia UV-Vis, a partir de la visualización del LPSR. En la **Figura 4.18**, se observó que los plasmones correspondientes presentaron un máximo en 410 nm, lo cual es coincidente con la literatura. Los plasmones angostos evidenciaron que las nanopartículas obtenidas son esféricas y monodispersas [19,20]. Por otro lado, la estabilidad de la suspensión de las AgNps sintetizadas fue estudiada luego de un año, observándose que no hay cambios en el LPSR.

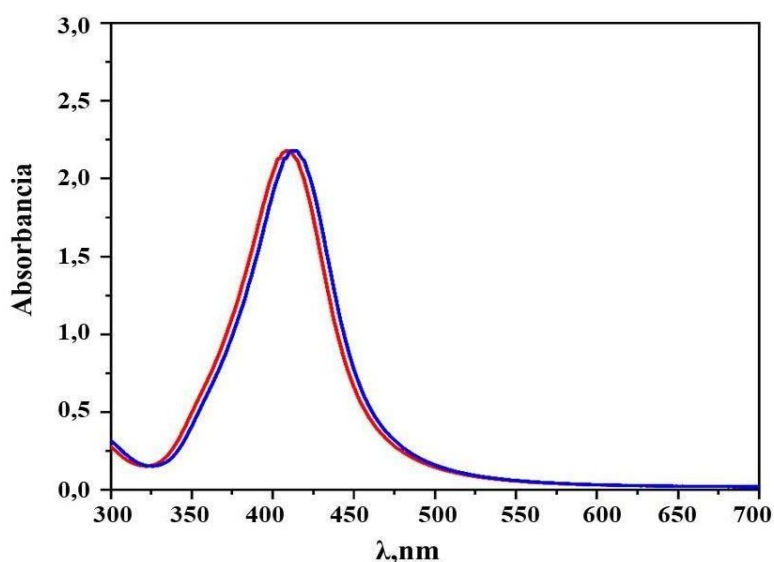


Figura 4.18: LSPR de AgNps roja) al momento de sintetizarla, y azul) Posterior a 1 año.

4.10.1.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Las características de tamaño, forma y carga superficial de las AgNps fueron analizadas usando TEM y medidas de potencial zeta (Zetasizer Nano ZS90, Malvern Instruments, Reino Unido). De la **Figura 4.19**, se visualizó que las AgNps presentan forma esférica y a su vez, un tamaño promedio de alrededor de 8nm. Las medidas de potencial zeta brindaron valores de -25,0 mV, indicando que poseen una carga superficial negativa, siendo esto la causa de su buena estabilidad en medio acuoso [21].

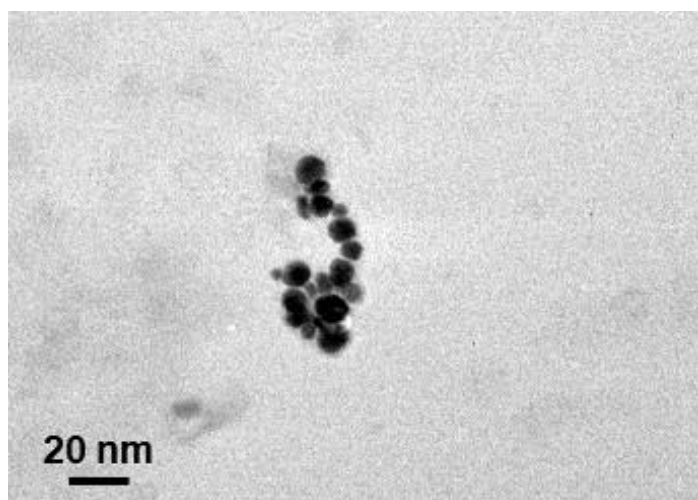


Figura 4.19: Imagen TEM de la suspensión de AgNps con una amplificación de 200000x.

4.10.2. CARACTERIZACIÓN DEL SPE/AgNPS

4.10.2.1. ANÁLISIS DE LA DEPOSICIÓN DE AgNPS MEDIANTE SEM

Confirmar la deposición de AgNps sobre el SPE fue un aspecto importante a verificar. Esto se debe a que es necesario asegurar que las diferencias obtenidas usando SPE/AgNps para la determinación de Cd y Pb, con respecto al SPE sin modificar, se correspondan a la adición de las nanopartículas. Para ello, se estudió la superficie del SPE empleando SEM, de tal modo de evaluar la topografía antes y después del agregado de las Nps. En el caso de SPE/AgNps, fue posible ver en la **Figura 4.20-A** y **4.20-B** zonas más claras con aspecto de “nubes” debido a la presencia de AgNps cubriendo de manera heterogénea la superficie del SPE. En la **Figura 4.20-C** y **4.20-D**, se puede observar que el SPE sin el agregado de AgNps presentó una superficie formada por escamas de grafito.

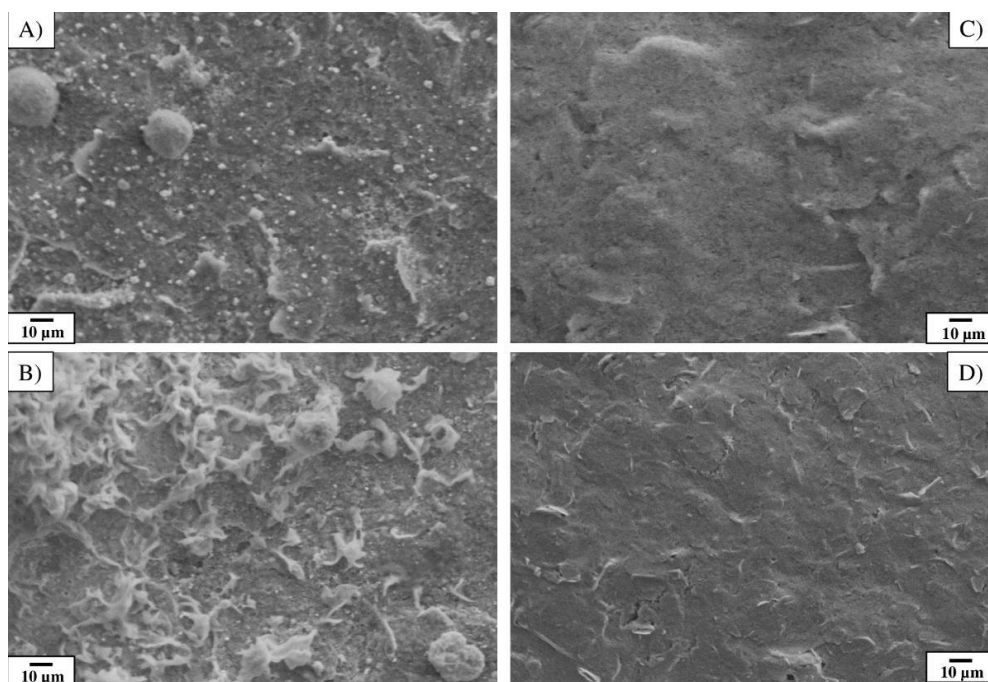


Figura 4.20: Imágenes usando SEM de SPE con suspensión de AgNps A) y B) 2000x y 8000x de magnificación, respectivamente. Por otro lado, SPE desnudo con C) 2000x y D) 8000x, respectivamente.

4.10.2.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Una vez obtenido el electrodo SPE/AgNps, se empleó la técnica de VC para evaluar la superficie del electrodo de trabajo del mismo. En la **Figura 4.21** se muestra el voltograma realizado con este electrodo empleando (PBS) 0,1 M (pH=7,0) como electrolito soporte. Las medidas fueron realizadas en el intervalo de potenciales comprendido entre -0,4 V a 0,8 V, siendo el recorrido desde la zona de menores potenciales a mayores, con una velocidad de barrido de 100 mV/s. Se puede observar el pico anódico, correspondiente a la oxidación Ag^0/Ag^+ a un potencial de 0,335 V, y para el proceso inverso de reducción Ag^+/Ag^0 , el pico catódico en la zona de los 0,080 V. La presencia de estos dos picos confirmó la deposición de AgNps sobre la superficie gráfica del SPE. La separación entre los potenciales de las etapas de óxido-reducción, fue de $\Delta E=0,255$ V, demostrando que el sistema tiene un comportamiento cuasireversible.

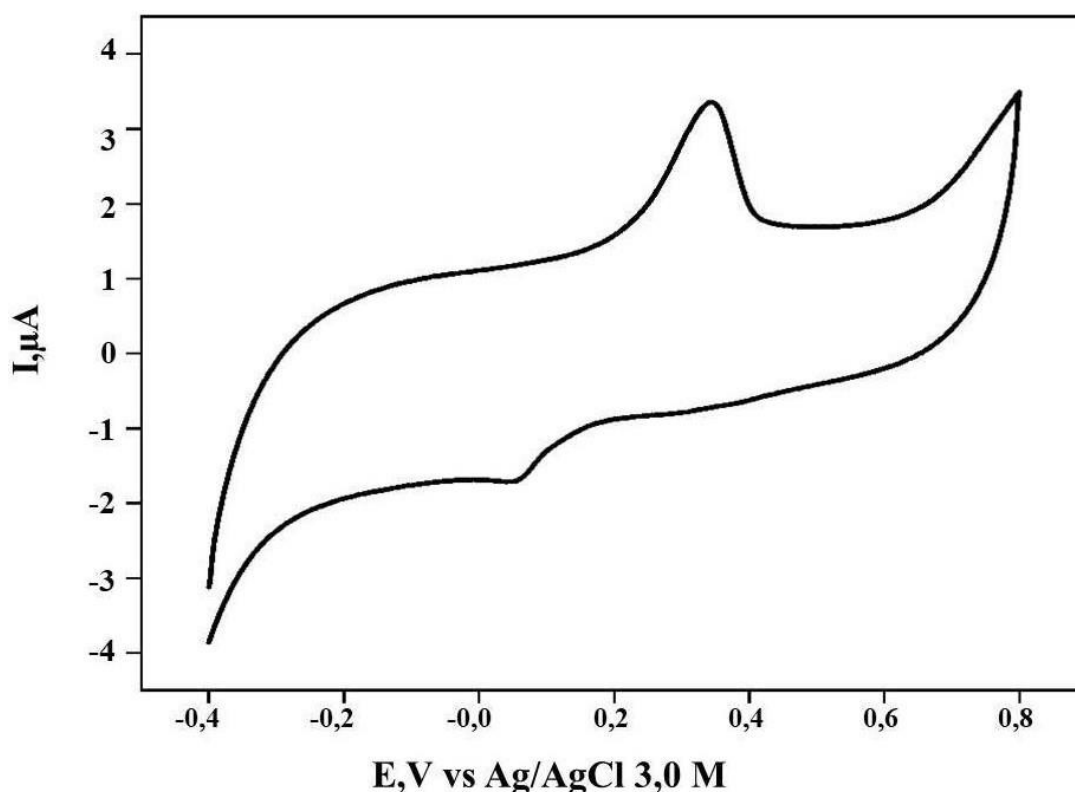


Figura 4.21: Voltograma cíclico de SPE/AgNps en PBS 0,1M, pH=7,0.

4.10.3. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS EN SWASV

Los diseños de superficie de respuesta, como Box-Behnken, son técnicas de diseño de experimentos que ayudan a entender mejor y optimizar una respuesta analítica [22]. En nuestro caso, se analizó la corriente de los picos de oxidación de Cd y Pb para nuestras tratadas de polen corbicular, obtenidas mediante SWASV. Los parámetros operacionales ΔE_{sw} , ΔE_s y f fueron optimizados por medio de este modelo, en búsqueda de obtener la mayor corriente posible. Los mismos se analizaron empleando distintas combinaciones a dos niveles (nivel bajo y alto) para cada uno, como se puede ver en la Tabla 4.10; siendo estos límites elegidos a partir de un estudio de screening.

<i>Factor</i>	<i>Nivel bajo</i>	<i>Nivel alto</i>
<i>Amplitud (mV)</i>	60	100
<i>Salto de potencial (mV)</i>	4	8
<i>Frecuencia (Hz)</i>	20	40

Tabla 4.10: Valores de los parámetros operacionales analizados.

La señal correspondiente al pico de oxidación de (I_{PN}) de $17,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd se utilizó como señal de respuesta. El diseño se realizó en 11 experimentos empleando el software *Minitab 19.1*. Al mismo tiempo, se realizó un estudio de análisis de Pareto para estimar los factores e interacciones que resultan importantes o estadísticamente significativos, mostrado en la **Figura 4.22**. Se puede comprobar que los factores ΔE_{SW} , ΔE_S y f fueron significativos al nivel de confianza del 95%. La ecuación obtenida para la superficie de respuesta ajustada se muestra a continuación siendo el coeficiente de determinación $R^2=0,861$.

$$I_P = 2,07 + 0,096 \Delta E_{SW} - 0,751 \Delta E_S - 0,163 f - 0,00089 \Delta E_{SW} * \Delta E_{SW} + 0,00925 \Delta E_{SW} * \Delta E_S + 0,00202 \Delta E_{SW} * f + 0,0215 \Delta E_S * f$$

Según esta ecuación, se puede apreciar como la influencia de ΔE_S y f en la respuesta, fue mayor que la ΔE_{SW} . De la **Figura 4.23**, correspondiente a las gráficas de superficies de respuesta para los factores estudiados, los valores de los parámetros de SWASV seleccionados fueron $\Delta E_{SW} = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_S = 8 \text{ mV}$ y $f = 40 \text{ Hz}$. Se aprecia que los valores antes mencionados se encontraban en el límite de la región experimental (Tabla 3.1). Estudios previos demostraron que los valores superiores a $\Delta E_{SW}=100 \text{ mV}$ y $f=40 \text{ Hz}$ generaban un ensanchamiento en el pico de corriente; y valores mayores de $\Delta E_S=8 \text{ mV}$ no tenían efecto significativo en la señal analítica, como ocurriría en las reacciones de transferencia reversible [23].

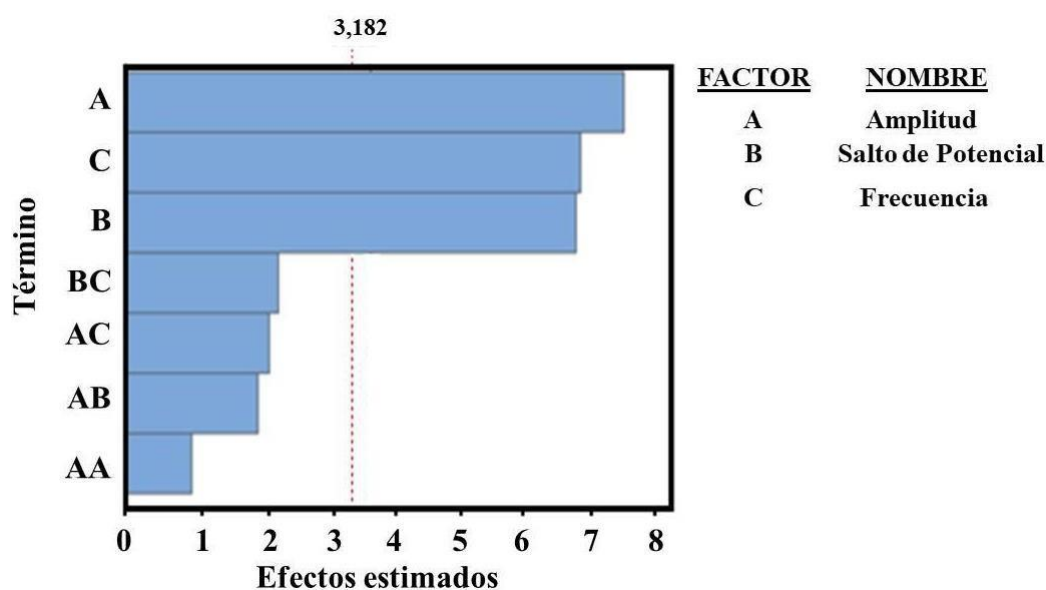


Figura 4.22: Diagrama de Pareto para los factores principales de un diseño factorial 2^3 , con un nivel de significancia de $\alpha=0,05$.

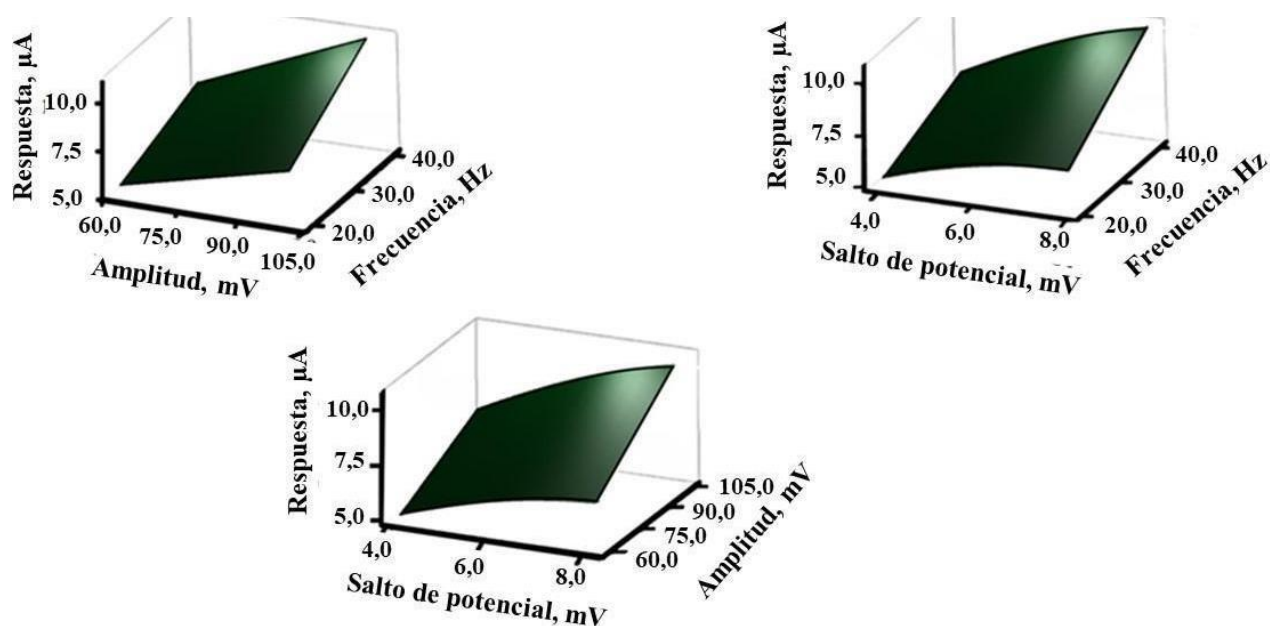


Figura 4.23: Superficie de respuesta para un diseño factorial 2^3 .

Otra de las variables que se optimizó fue el tiempo de deposición (t_d) de los metales Cd y Pb, con el fin de obtener la mayor señal de corriente posible para ambos metales. Los tiempos evaluados fueron 60 s, 90 s, 120 s, 150 s, 180 s y 200 s. Se puede ver en la **Figura 4.24** que, para una solución testigo de $23 \mu g L^{-1}$ de Cd, al aumentar el tiempo de deposición hasta un $t_d=180s$, los valores de la señal también aumentaron. Sin embargo, cuando el t_d es mayor a éste, el valor de la corriente se mantuvo prácticamente constante. Por este motivo, el t_d de 180s ha sido seleccionado como el tiempo óptimo para llevar a cabo las determinaciones por SWASV.

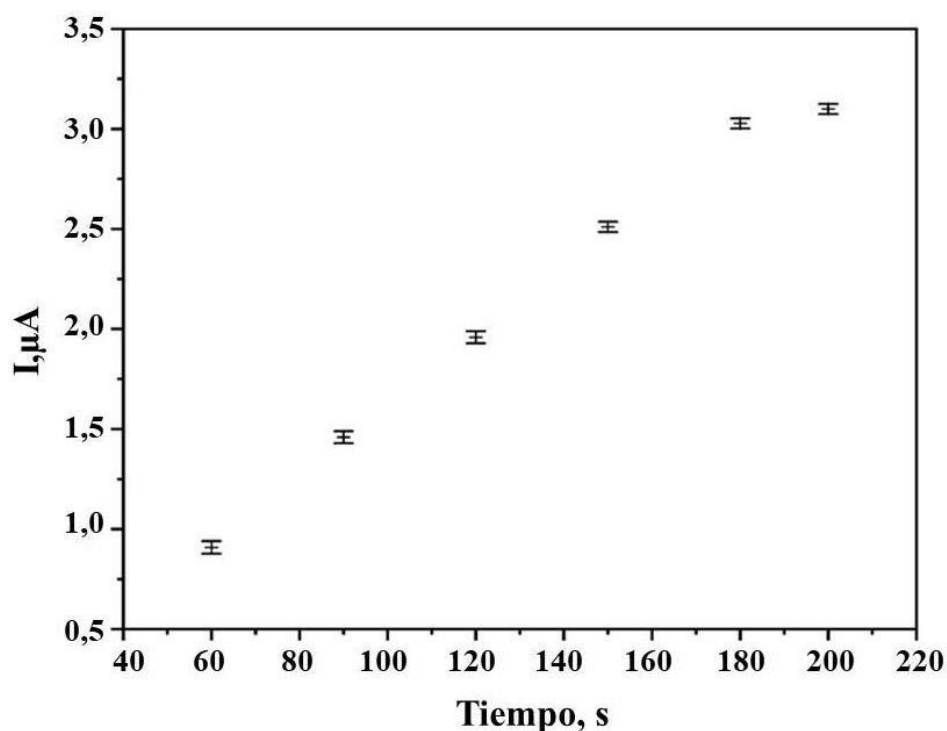


Figura 4.24: Análisis del tiempo de deposición de los metales Cd y Pb.

4.10.4. ESTUDIO COMPARATIVO ENTRE SPE Y SPE/AgNps

Se realizó un estudio electroquímico comparativo para evaluar el comportamiento en las señales de Pb y Cd empleando el SPE/AgNps frente a SPE. Para ello se utilizó soluciones testigo de $17 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos metales, y los parámetros electroquímicos ya optimizados. En la **Figura 4.25**, se evidencia que el pico anódico correspondiente a ambos metales fue significativamente mayor al utilizar el SPE/AgNps en comparación con el SPE solo. Este aumento en la sensibilidad podría atribuirse al tamaño reducido y la forma esférica de las nanopartículas de plata (AgNps) depositadas en la superficie del electrodo de trabajo del SPE. Las AgNps incrementan el área superficial y mejoran la conductividad del electrodo, lo que podría explicar la mejora en la respuesta analítica observada [24,25].

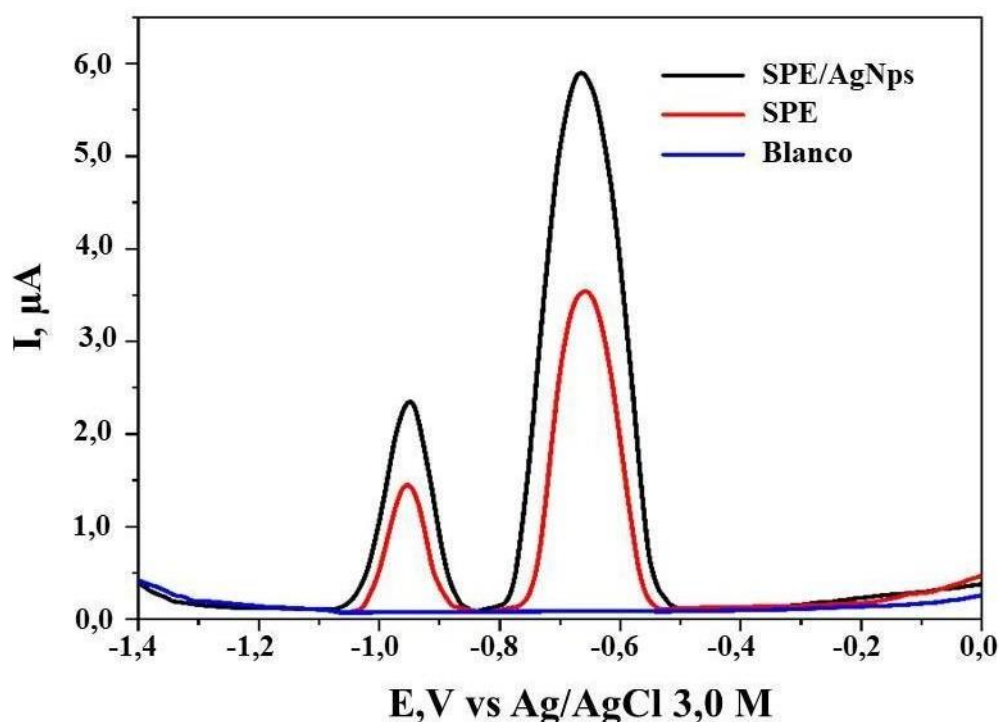


Figura 4.25: Voltagrama SWASV de soluciones testigos de $17 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb y Cd, usando: Rojo) SPE desnudo, y Negro) SPE/AgNps.

4.10.5. PARÁMETROS ANALÍTICOS

Empleando las variables electroquímicas óptimas, se obtuvo la curva de calibrado para un intervalo de concentración de $0,30$ a $73,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd y Pb. Las ecuaciones de regresión lineal se representan en la **Ec.1** y **Ec.2**.

$$I_{\text{PN}} = (0,71 \pm 0,01) + (0,11 \pm 0,001) \times C_{\text{Cd}}, (R^2 = 0,994) \quad (1)$$

$$I_{\text{PN}} = (0,86 \pm 0,03) + (0,28 \pm 0,003) \times C_{\text{Pb}}, (R^2 = 0,995) \quad (2)$$

Donde I_{PN} representa el pico máximo de corriente en unidades de μA y, C_{Cd} y C_{Pb} la concentración de Cd y Pb en unidades de $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, calculados según la recomendación de la IUPAC [26]. Los límites de detección (LOD_s) fueron de $0,26$ y $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd y Pb, respectivamente, estimado como la señal del blanco más 3 veces la desviación estándar del mismo, según la IUPAC [27]. Respecto a la precisión intermedia, el porcentaje de Desviación Estándar Relativa (RSD %) se midió tomando en cuenta cinco mediciones independientes de soluciones de $17 \mu\text{g L}^{-1}$ de ambos metales. El valor para el caso del Pb fue de $0,5\%$, y para el Cd de $1,5\%$. Entre los posibles metales interferentes que se pueden encontrar en estas muestras, zinc se puede mencionar al zinc y cobre. Sin embargo, bajo las condiciones experimentales empleadas, estos metales presentan

diferentes valores de potencial de oxidación. Finalmente, se evaluó la estabilidad del SPE/AgNps realizando sesenta mediciones consecutivas de ambos metales no observándose cambios significativos entre ellas.

4.10.6. DETERMINACIÓN DE Pb Y Cd EN MUESTRAS DE POLEN

En la **Figura 4.17**, se observa el sistema electroquímico usado para la determinación de las concentraciones de Pb y Cd en muestras de polen corbicular. Las muestras de polen de abeja fueron seleccionadas de dos zonas y estaciones diferentes provenientes de la localidad del sudoeste de la provincia de Buenos Aires, Argentina: Hilario Ascasubi. La muestra de polen nombrada como M1, fue recolectada en primavera en una zona alejada del tránsito vehicular. Por otro lado, la muestra M2, fue tomada de una trampa cercana a una ruta, en época de verano. La zona de recolección se puede ver en el mapa de la **Figura 4.26**.



Figura 3.11: Localización de Hilario Ascasubi, Buenos Aires.

El contenido de Pb y Cd de estas muestras fue analizado con SWASV y validado utilizando Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) (Tabla 4.11). Se evidenció la presencia de Pb en ambas muestras, a diferencia de la de Cd que no fue detectada.

<i>Muestra</i>	<i>Cd (mg kg⁻¹)</i>		<i>Pb (mg kg⁻¹)</i>		Error relativo %
	Método	ICP-AES	Método	ICP-AES	
	propuesto		propuesto		
M1	ND	<0,075	0,91±0,03	0,86±0,02	5,8
M2	ND	<0,075	2,69±0,03	2,63±0,03	2,3

n=3, ND: No Detectado.

Tabla 4.11: Determinación de Pb y Cd en las muestras de polen por SWASV y ICP-AES.

La regulación del contenido de estos metales en el polen corbicular es crucial, dado que su exceso puede ser perjudicial para la salud humana si supera ciertos valores máximos establecidos [28]. Las organizaciones del Codex Alimentarius, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO-OMS), y el Código Alimentario Argentino (CAA) no están actualizados en lo que respecta al control máximo de Cd y Pb en el polen de abeja. A pesar de ello, el CAA establece para propóleos bruto un valor límite de 2 mg kg⁻¹ para plomo [29]. Si se toma este valor como máximo para el caso de polen, de los valores mostrados en la Tabla 4.11, se puede inferir que la muestra M2 supera el valor mencionado. Según el lugar de recolección de la muestra, su cercanía (zona aledaña a Hilario Ascasubi) a la ruta 3 (RN3) puede ser una posible causa de su contenido de Pb. Los combustibles presentan aditivos de plomo que al combustionar pueden ser liberados al ambiente [30]. Para la M1, la trampa de muestreo se encontraba alejada del tráfico vehicular y, por ello, su contenido de plomo puede ser inferior.

A partir de lo reportado en literatura, en la Tabla 4.12, se comparó la determinación de plomo y cadmio usando el método propuesto, con la de otras determinaciones voltamperométricas empleando también electrodos modificados, pero en otro tipo de muestras. En el estudio realizado por *Amare y col.* se determinó cadmio y plomo en un efluente de residuo textil mediante SWASV, con LOD_s más de cien veces superiores a los presentados en esta Tesis [31]. Otros autores, determinaron el contenido de estos metales en muestras de agua con LOD_s también superiores [32-36]. Por ejemplo, *Tapia y col.* empleando Voltamperometría de Redisolución Anódica de Pulso Diferencial, determinaron cadmio y plomo en agua de grifo con tiempos de deposición mayores (240 s) y LOD_s para el cadmio superiores a los que en nuestro caso pudimos alcanzar [37]. De la misma manera, *Kanyong* desarrolló un método para determinar plomo en muestras de

agua con LOD y tiempo de deposición mayores [38]. *Palisoc y col.* implementaron un tiempo de deposición bajo pero el LOD fue alto para la determinación de cadmio y plomo en muestras de leche [39]. Con respecto a la determinación de cadmio en productos apícolas, como el polen, un electrodo sólido de bismuto presentó un LOD mayor al que se obtuvo con el electrodo propuesto [40].

Electr./modif.	Técnica	Muestra	LOD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	T _d [s]	Ref.
<i>CPE/AgNps</i> ¹	SWAS	Descarga de efluente	89,1 (Cd) ; 48,0 (Pb)	10	[31]
<i>GCE/CP/Bi</i> ²	SWASV	Agua de grifo	10,0 (Pb) ; 25,0 (Cd)	15	[37]
<i>CPE/Cr</i> ³	SWASV	Agua residual	350,0 (Zn) ; 25,0 (Cd) ; 3,0 (Pb) ; 3,0 (Cu)	100	[34]
<i>SPE/AuNps/CD</i> ⁴	DPV	Agua	2,8 (Cd) ; 4,2 (Pb) ; 14,0 (Cu)	-----	[32]
<i>TC4A/GCE</i> ⁵	DPASV	Agua de río	4,0 (Cd) ; 2,5 (Pb) ; 3,0 (Cu)	180	[33]
<i>SPE/Sb_n</i> ⁶	DPASV	Agua de grifo	0,3 (Pb) ; 2,7 (Cd)	240	[36]
<i>SPE/AuNps</i> ⁷	SWASV	Agua de grifo	2,1 (Pb) ; 1,4 (Cu)	250	[38]
<i>CPSPE/AuNs</i> ⁸	SWSV	Agua subterránea	0,8 (As) ; 0,5 (Hg) ; 4,3 (Pb)	300	[35]
<i>PGE/BiNps-Nafion</i> ⁹	ASV	Leche	7,3 (Cd) ; 31,1 (Pb)	80	[39]
<i>BiBE</i> ¹⁰	SWASV	Propóleo	0,78 (Cd)	180	[40]
		Polen			
<i>SPE/AgNps</i>	SWASV	Polen	0,26 (Cd) ; 0,27 (Pb)	180	Este trabajo

Tabla 4.12: Comparación del método propuesto con sensores previamente reportados para la detección electroquímica de metales pesados.

(1) CPE/AgNps: Electrodo Pasta de Carbono modificado con Nanopartícula de Plata.(2) GCE/CP/Bi: Electrodo de Carbono Vitreo modificado con Nanopartícula de Bismuto y Carboxyphenil.(3)CPE/Cr: : Electrodo Pasta de Carbono modificado con óxido de cromo (III). (4)SPE/AuNps/CD: Electrodo Screen-Printed modificado con Nanopartícula de Oro y Carbon Dots Fluorescente.(5)TC4A/GCE: Electrodo de Carbono Vitreo modificado con calix[4]areno.(6)SPE/Sb_n: Electrodo Screen-Printed modificado con láminas de antimonio.(7)SPE/AuNps: Electrodo Screen-Printed modificado con Nanopartículas de Oro.(8)CPSPE/AuNs: Electrodo Screen Printed de Pasta de Carbono modificado con Nanoestrella de Oro.(9)PGE/BiNps/Nafion: Electrodo de Grafito de Lápiz modificado con Nanopartícula de Bismuto usando Nafion.(10)BiBE: Electrodo de Bismuto Sólido.

4.11. CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se logró con éxito la implementación de un electrodo SPE modificado con AgNps para la determinación de metales pesados como cadmio y plomo en muestras de polen de abeja. El SPE/AgNps surgió como sustituto de otros electrodos de carbono, como el electrodo de carbono vítreo o de pasta de carbono, presentándose como una posibilidad para miniaturizar el sistema al contener los tres electrodos convencionales en una misma microestructura. El SPE mostró ser fácil de usar, realizar análisis rápidos, y a causa de su pequeño tamaño, utilizar menos reactivos y muestras. Se evaluó el comportamiento del SPE/AgNps por VC en una solución PBS 0,1M (pH=7,0). A partir del voltagrama correspondiente, se visualizaron los picos anódico y catódico para la cupla Ag^+/Ag^0 logrando confirmar la deposición de las Nps. Finalmente, aplicando SWASV y el empleo de SPE/AgNps, se determinó de manera simultánea el contenido de cadmio y plomo en muestras de polen de abeja con valores de reproducibilidad aceptables (< 2%) y LODs bajos para ambos metales. Los resultados fueron validados con ICP-AES. El electrodo desarrollado demostró que la presencia de AgNps sobre la superficie del electrodo, mejoró el rendimiento en términos de sensibilidad para la determinación de cadmio y plomo. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en el modelo teórico desarrollado en el **Capítulo IV-A**. A su vez, SPE/AgNps también tiene la ventaja que se puede aplicar este análisis a otras muestras apícolas como el propóleo o miel.

4.12. REFERENCIAS

- 1- Végh R., Csóka M., Sörös C., Sipos L., Food safety hazards of bee pollen – A review, *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 114,490-509.
- 2- Habryka C., Kruczek M., Drygaś B., Bee products used in apitherapy, *World Scientific News*,2016,254-258.
- 3- Zakaria Z., Akmal Othman Z., Bagi Suleiman J., Udo Nna V., Mohamed M., Bee Products and Their Applications in the Food and Pharmaceutical Industries (Chapter 12), Editor(s): Dilek Boyacioglu, Academic Press, 2022,283-314.
- 4- Zafeiraki E., Kasiotis K. M., Nisianakis P., Manea-Karga E., Machera K., Occurrence and human health risk assessment of mineral elements and pesticides residues in bee pollen, *Food and Chemical Toxicology*,2022,161, 112826.
- 5- Da Cunha Martins, A. Jr., Carneiro, M.F.H., Grotto, D., Adeyemi, J.A., Barbosa, F. Jr., Arsenic, cadmium, and mercury-induced hypertension: Mechanisms and epidemiological findings. *Journal of Toxicology and Environment Health. Part B, Critical reviews*,2018, 21(2), 61–82.
- 6- Fakhri Y., Abtahi M., Atamaleki A., Raoofi A., Atabati H., Asadi A., Miri A., Shamloo E., Alinejad E., Keramati H., Khaneghah A.M., The concentration of potentially toxic elements (PTEs) in honey: A global systematic review and meta-analysis and risk assessment, *Trends in Food Science & Technology*,2019,91,498-506.
- 7- Aguilar C., Montalvo C., Canedo Y., Ruiz A., Cerón J., Cerón R., Abatal M., Anguebes F., Analysis of Cadmium, Mercury and Lead in oysters (*Crassostrea virginica*) in a protected area of southeastern Mexico associated with the risk to human health, *Journal of Trace Elements and Minerals*,2024,9, 100175.
- 8- García-Miranda Ferrari A., J. Rowley-Neale S., Banks C.E., Screen-printed electrodes: Transitioning the laboratory in-to-the field, *Talanta Open*,2021,3, 100032.
- 9- Pierini G.D., Pistonesi M.F., Di Nezio M.S., Centurion M.E. A pencil-lead bismuth film electrode and chemometrics tools for simultaneous determination of heavy metals in propolis samples, *Microchemical Journal*,2016,125,266-272.
- 10- Korn M. G. A., Guida M. A. B., Barbosa J. T. P., Torres E. A., Fernandes A. P., Santos J. C. C., Dantas K. G. F., Nóbrega J. A., Evaluation of sample preparation procedures for trace element determination in brazilian propolis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and their discrimination according to geographic region, *Food Anal. Methods* ,2013, 872.

- 11- Sales A., Alvarez A., Rodriguez Areal M., Maldonado L., Marchisio P., Rodríguez M., Bedascarrasbure E., The effect of different propolis harvest methods on its lead contents determined by ET AAS and UV-vis, *Journal of Hazard. Mater.*, 2006, 137, 1352.
- 12- Yi Chen, Mengtian Li, Lulu Fu, Xiandeng Hou, Xiaoming Jiang, Simultaneous determination of trace cadmium and lead in single human hair by tungsten electrothermal vaporization-flame atomic fluorescence spectrometry, *Microchemical Journal*, 2014, 114, 182-186.
- 13- Puy-Llovera J., Pérez-Ràfols C., Serrano N., Díaz-Cruz J.M., Ariño C., Esteban M., Selenocystine modified screen-printed electrode as an alternative sensor for the voltammetric determination of metal ions, *Talanta*, 2017, 175, 501-506.
- 14- Janardhanan R., Karuppaiah M., Hebalkar N., Rao T.N., Synthesis and surface chemistry of nano silver particles. *Polyhedron*, 2009, 28, 2522–2530.
- 15- Wojtysiak, S., Kudelski A., Influence of oxygen on the process of formation of silver nanoparticles during citrate/borohydride synthesis of silver sols. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 410, 45–51.
- 16- González Fà A.J., Juan A., Di Nezio M.S., Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Prepared with Honey: The Role of Carbohydrates, *Analytical Letters*, 2016, 50, 877-888.
- 17- Tolaymat T.M., El Badawy A.M., Genaidy A., Scheckel K.G., Luxton T.P., Suidan M., An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers, *Science of the Total Environment*, 2010, 408, 999-1006.
- 18- Nazarpoura S., Hajianb R., Sabzvari M.H., A novel nanocomposite electrochemical sensor based on green synthesis of reduced graphene oxide/gold nanoparticles modified screen printed electrode for determination of tryptophan using response Surface methodology approach, *Microchemical Journal*, 2020, 154, 104634.
- 19- Kelly K. L., Coronado E., Zhao L., Schatz G.C., The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 668-677.
- 20- Philip, D, Honey mediated green synthesis of silver nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2010, 75, 1078–1081.

- 21- Liu F.K., Ko F.H., Huang P.W., Wu C.H., Chu T.C., Studying the size/shape separation and optical properties of silver nanoparticles by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A*,2005,1062,139–145.
- 22- Ferreira S.L.C., Bruns R.E., Ferreira H.S., Matos G.D., David J.M., Brandão G.C., da Silva E.G.P., Portugal L.A., dos Reis P.S., Souza A.S., dos Santos W.N.L., Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta*,2007,597(2),179-186.
- 23- LIU B.Z., LU L.Y., WANG M., ZI Y.Q., A Study of Nafion-Coated Bismuth-Film Electrode for the Determination of Zinc, Lead, and Cadmium in Blood Samples, *Electroanalysis* 2008, 20, 21, 2363-2369.
- 24- Bojko L., de Jonge G., Lima D., Clarindo Lopes L., Gonçalves Viana A., Garcia J.R., Andrade Pessoa C., Wohnrath K., Inaba J., Porphyrin-capped silver nanoparticles as a promising antibacterial agent and electrode modifier for 5-fluorouracil electroanalysis, *Carbohydrate Research*,2020,498,108193.
- 25- Chakkarapani L.D., Bytešníková Z., Richtera L., Brandl M., Selective and sensitive determination of phenolic compounds using carbon screen printing electrodes modified with reduced graphene oxide and silver nanoparticles, *Applied Materials Today*,2024,37, 102113.
- 26- FOGG A. G., WANG J., Terminology and convention for electrochemical stripping analysis, *IUPAC, Pure and Applied Chemistry*, 1999, 71, 5, 891-897.
- 27- G. H. Morrison General aspects of trace analytical methods I. Methods of calibration in trace análisis,1975, 41(3), 395-402.
- 28- Aldgini H.M.M., Al-Abbadi A.A., Abu-Nameh E.S.M., Alghazeer R.O., Determination of metals as bio indicators in some selected bee pollen samples from Jordan, *Saudi Journal of Biological Sciences*,2019,26(7),1418-1422.
- 29- Pierini G.D., “Desarrollo de métodos analíticos para la evaluación de parámetros de calidad de propóleos”. Director: M.E.Centurion, Tesis de Doctorado, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, 2014.
- 30- Campos M.G.R., Bogdanov S., de Almeida-Muradian L.B., Szczesna T., Mancebo Y., Frigerio C., Ferreira F., Pollen composition and standardisation of analytical methods, *Journal of Apicultural Research*,2008,47(2),154-161.
- 31- Amare M., Worku A., Kassa A., Hilluf W., Green synthesized silver nanoparticle modified carbon paste electrode for SWAS voltammetric simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) in Bahir Dar Textile discharged effluent, *Heliyon*,2020,6,e04401.

- 32- Pudza M.Y., Abidin Z.Z., Abdul-Rashid S., Yasin F., Shukr A., Noor M., Abdullah J., Selective and simultaneous detection of cadmium, lead and copper by tapioca-derived Carbon Dots–modified electrode, *Environmental Science and Pollution Research*,2020,27,13315-13324.
- 33- Liu L.,Zhang K.,Wei Y., A simple strategy for the detection of Cu(ii), Cd(ii) and Pb(ii) in water by a voltammetric sensor on a TC4A modified electrode,*New Journal Of Chemistry*,2018,43,1544-1550.
- 34- Koudelkova Z., Syrový T., Ambrozová P., Moravec Z., Kubac L., Hynek L., Richtera L., Adam V., Determination of Zinc, Cadmium, Lead, Copper and Silver Using a Carbon Paste Electrode and a Screen Printed Electrode Modified with Chromium(III) Oxide,*Sensors*,2017,17(8),18-32.
- 35- Dutta S. A Novel Gold Nanostar Sensor for Groundwater Profiling of Heavy Metals. Director: Pradeep Kurup, Tesis de Doctorado, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Massachusetts,2020.
- 36- Tapia M.A., Perez-Rafols C., Pastika J., Gusmao R., Serrano N., Sofer Z., Díaz-Cruz J.M., Antimony nanomaterials modified screen-printed electrodes for the voltammetric determination of metal ions, *Electrochimica Acta*,2022,425,140690.
- 37- Tapia M.A., Pérez-Rafols C., Gusmão R., Serrano N., Sofer Z., Díaz-Cruz J.M., Enhanced voltammetric determination of metal ions by using a bismuthene-modified screen-printed electrode, *Electrochimica Acta*,2020,362,137-144.
- 38- Kanyong P., Rawlinson S., Davis J., Gold nanoparticle modified screen-printed carbon arrays for the simultaneous electrochemical analysis of lead and copper in tap water,*Microchemical Acta*,2016,183(8),2361-2368.
- 39- Palisoc S., Gonzales A.J., Pardilla A., Racines L.,Natividad M., Electrochemical detection of lead and cadmium in UHT-processed milk using bismuth nanoparticles/Nafion-modified pencil graphite electrode, *Sensing and Bio-Sensing Research*,2019,23,100218.
- 40- Krepper G., Resende de Cerqueira P.B., Pistonesi M.F., Di Nezio M.S., Centurión M.E., Determination of cadmium residues in bee products using a ‘lab-made’ bismuth bulk electrode, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*,2016,96(14),1331-1340.

CAPÍTULO V

**Análisis teórico-experimental de la
determinación de As total
empleando un sensor QCM-Au
modificado con Fe (0) y óxido de
grafeno reducido**

5.1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la determinación de los metales pesados en cuerpos de agua se considera una de las principales problemáticas a nivel mundial y el arsénico (As), no es la excepción. La presencia del mismo en aguas de consumo puede generar efectos adversos en la salud humana, por ejemplo, trastornos en la piel o en los sistemas vasculares o nervioso [1-3]. En lo que respecta a Argentina, las provincias que se encuentran en la región del Noroeste, Cuyo y la llanura Chaco-Pampeana son las que han demostrado tener las concentraciones de arsénico en agua más elevadas [4,5]. Su presencia puede deberse a procesos naturales (erosión de minerales y actividades volcánicas); y también a la acción del hombre a causa de la contaminación con insecticidas, herbicidas, esterilizantes del suelo, antiparasitarios y a descargas de fundiciones industriales [6,7]. Siendo la actividad antropogénica la principal responsable del contenido de arsénico, tanto en el agua como en el ambiente en general [8]. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el nivel de arsénico en aguas de consumo no debe superar los $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$ [4]. Por este motivo, desarrollar técnicas de bajo costo, rápidas, fáciles y con sensibilidad suficiente para determinar trazas de As es muy importante para el ámbito científico. Las técnicas instrumentales para la determinación de este analito más empleadas suelen ser las Espectroscopias de Absorción Atómica (EAA), de Fluorescencia Atómica (EFA), de Emisión Atómica (EEA) y de Masa (EM). Estas técnicas presentan buena sensibilidad y permiten determinar bajo Límites de Detección (LOD), pero su equipamiento es costoso, son difíciles de manipular y requieren mucho conocimiento previo [9]. A causa de esas desventajas, se busca desarrollar metodologías más accesibles, pero igual de precisas que las anteriores. Los sensores basados en Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM, *siglas en inglés*), están compuestos por un cristal de cuarzo piezoeléctrico que permiten detectar pequeños cambios de masa (rango del nanogramo) depositadas sobre su superficie [10]. Se utilizan ampliamente en diversos campos de la química, bioquímica y ciencias medioambientales para la determinación de concentraciones a nivel de trazas [11-13]. Su funcionamiento se basa en la transducción de los cambios de masa en variaciones de la frecuencia de resonancia del cristal [14]. Este dispositivo puede emplearse en sistemas analíticos para analizar tanto muestras líquidas como gaseosas, en tiempo real [15,16]. Desde hace varios años, el uso de estos sensores se ha incrementado debido a su alta sensibilidad, robustez y su pequeño tamaño, lo que permite la integración a sistemas automatizados para análisis de rutina [10].

Para mejorar las respuestas en términos de sensibilidad y selectividad en la determinación de contaminantes, se emplean nanopartículas como recubrimiento de la superficie del sensor [17,18]. En el año 2012, *Huihui Lou y col.* emplearon un sensor QCM dopado con nanomateriales mesoporosos con grupos tioles en la superficie para determinar Hg^{+2} en muestras de agua [19]. Sumado a esto, *Ana Trajcheva y col.* modificaron con nanocintas de grafeno al sensor piezoeléctrico con el fin de detectar gases tóxicos, como NH_3 , CO y N_2O [20]. Estos autores manifiestan que los nanomateriales aumentan la superficie efectiva del sensor, lo que permite mejorar la interacción/adsorción de los analitos. Para el caso del As procedente de muestras de agua (origen industrial y/o agrícola), una variedad de nanomateriales compuestos de hierro se ha empleado para retenerlo (pre concentrarlo), y luego por medio de alguna etapa de desorción, liberarlo para su futura determinación. Entre los materiales a base de hierro, las nanopartículas de hierro con valencia cero (nZVI, por sus siglas en inglés) han cobrado mucha importancia en los estudios de remediación relacionados con la adsorción de As en aguas naturales. A pesar de la buena interacción que han demostrado tener las nZVI con As, por medio de una reacción redox, la adición de un sustrato permite mejorar la estabilidad e inmovilización de las mismas. Entre los sustratos, se puede mencionar al óxido de grafeno reducido (rGO) ya que además de permitir la inmovilización de las nanopartículas de hierro, también presenta una serie de características beneficiosas, tales como la elevada área superficial y las buenas propiedades estructurales y electroquímicas [21,22]. La combinación de nZVI/rGO ha demostrado ser más ventajosa que el nZVI, en lo que se refiere a la determinación de ciertos contaminantes [23,24].

Frecuentemente los resultados experimentales se suelen analizar con una visión teórica, con el objetivo de lograr una mayor comprensión. Los estudios teóricos permiten, entre otras cosas, evaluar y/o calcular la interacción de la superficie de un sensor con el sustrato que se coloca sobre él; y en el caso que corresponda con el analito a determinar [25,26]. De esta manera, se puede prever la viabilidad del desarrollo de un sensor. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es una metodología bien establecida en lo que respecta a los estudios teóricos de sistemas moleculares y atómicos, referidos a reacciones químicas y/o procesos de adsorción, entre otros temas. Entre las áreas de mayor aplicación, la determinación de contaminantes suele ser de las más estudiadas independientemente del estado de agregación en el que se trabaje, presentándose como una valiosa herramienta [27]. Por ejemplo, *Arivarasi Arularasan y col.* evaluaron la capacidad de adsorción de metales pesados para análisis de la calidad

del agua mediante DFT [28]. En el caso del As, las interacciones con ciertos nanocompuestos metálicos han sido estudiados, los de hierro se encuentran entre los más prometedores [29-31]. *Leslie L. Alfonso Tobón y col.* predijeron la capacidad de adsorción de nanomateriales basados en hierro junto con impurezas metálicas, para aplicarlo en la eliminación de As [32]. Además de estos, una cantidad significativa de investigaciones ha demostrado que los nanocompuestos basados en carbono, como el grafeno, también muestran una alta capacidad de adsorción para este tipo de contaminantes [33,34].

5.2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un sensor piezoeléctrico con electrodo de oro (QCM-Au) modificado con nZVI y rGO para determinar trazas de As total en muestras de agua. El agregado de estos nanomateriales permitiría aumentar el área superficial, y a su vez, agregar grupos funcionales afines al contaminante. El mismo se buscó acoplar a un sistema Flow-batch (FB) de pequeña escala (de fabricación propia) para llevar a cabo el análisis.

Adicionalmente, usando DFT se pretendió analizar las interacciones entre la molécula de arsina (AsH_3) y nZVI/rGO por un lado, y AsH_3 con oro (Au), por otro. Esto permitió complementar los resultados obtenidos desde el punto de vista experimental.

5.3. EXPERIMENTAL

5.3.1. REACTIVOS Y SOLUCIONES

Para la preparación de todas las soluciones se utilizó agua ultrapura ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), siendo los reactivos, empleados en cada una de esas preparaciones, de grado analítico.

- La solución patrón de As (III) $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ se preparó disolviendo una cantidad necesaria de As_2O_3 (Cica-Merck) en agua. Posteriormente, la misma se diluyó para obtener una solución diluida de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ As (III), utilizada para los realizar los ensayos.
- Una solución de NaBH_4 1,0 % (m/v) fue empleada como reductor. Se pesó 0,5 g de NaBH_4 (Biopack) y se trasvasa a un matraz de 5 mL con NaOH 0,1 % (Anedra). A su vez, se preparó otra solución de NaBH_4 para la etapa de la síntesis de los nanomateriales. Para ello, se disolvió 4,26 g del reactivo en 50,0 mL de NaOH 0,1% (m/m).

- Se diluyó HCl concentrado (Anedra) con agua, obteniendo HCl 2,0 M. Esta solución se usó para regular el pH de la reacción y limpieza del sistema.
- NaBH₄ (Biopack), NaOH (Anedra), HCl (Brand), H₂SO₄ (Cicarelli), KMnO₄ (Biopack), FeSO₄ · 7H₂O (Sigma-Aldrich) y polvo de grafito (Brand) se emplearon para realizar las nanopartículas.

5.3.2. SENSOR QCM-Au

El sensor comercial (*OpenQCM, Italia*) consta de un cristal de cuarzo de 13,9 mm de diámetro y 160 µm de espesor y su superficie está cubierta de dos láminas de oro (una a cada lado), **Figura 5.1**. El tamaño de los electrodos es de 6 mm de diámetro cada uno. Por otro lado, en lo que refiere a los parámetros operacionales, la frecuencia del cristal de cuarzo es de 10 MHz, la sensibilidad nominal es de $4,49 \times 10^{-9} \text{ g Hz}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y su estabilidad es de 20 a 23 KHz [14].

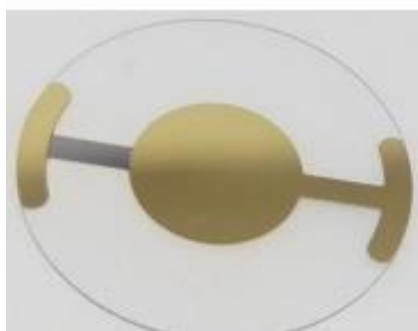


Figura 5.1: Imagen del QCM.

5.3.3. SÍNTESIS DE nZVI/rGO

Los nanomateriales nZVI-rGO empleados para la modificación del sensor QCM-Au, se sintetizaron como se detalla a continuación: Primeramente, el óxido de grafeno (GO) fue obtenido a partir de la oxidación química y exfoliación de grafito en polvo, siguiendo el método de Hummers [35,36]. Posteriormente, a 780 mg del GO dispersado en 230 mL de agua destilada se le agregó 980 mg de FeSO₄ · 7 H₂O (proporción de masa Fe:GO =1:4) dejándolo en agitación durante un tiempo aproximado de 12 horas. Luego, se añadió gota a gota la solución de NaBH₄ manteniendo la agitación durante 30 min. Luego, se realizó una etapa de centrifugado, en donde el sobrenadante es desechado y el sólido recolectado. Éste sólido fue lavado y seguidamente, vuelto a centrifugar hasta pH del sobrenadante neutro. Finalmente, se realizó la etapa de secado durante toda la noche (a 50°C), obteniéndose el material resultante nZVI/rGO.

Una vez sintetizado, fue caracterizado utilizando un Microscopio *Electrónico de Transmisión 100 CX* (JEOL, Japón), Microscopio *LEO EVO-40 XVP* con un detector *SE1* (Zeiss, Alemania) y *Zetasizer Nano ZS90* (Malvern Instruments, Reino Unido), con motivo de obtener información desde el punto de vista morfológico.

5.3.4. MODIFICACIÓN DEL SENSOR

Para mejorar el rendimiento del sensor QCM-Au, se realizó la deposición de las nanopartículas de nZVI/rGO sobre la superficie de oro. Inicialmente, el sensor se expuso a una mezcla 1:1 de acetona/etanol en un baño ultrasonido durante 20 min para limpiarlo, y de esa manera asegurar la ausencia de impurezas [15]. Luego, se hicieron agregados sobre la superficie del mismo de 3 μL , siguiendo la metodología *drop casting*, de la suspensión de nZVI/rGO al 1,0 % en etanol (**Figura 5.2**). Finalmente, se dejó evaporar a temperatura ambiente obteniendo el sensor QCM-Au/nZVI/rGO [37].

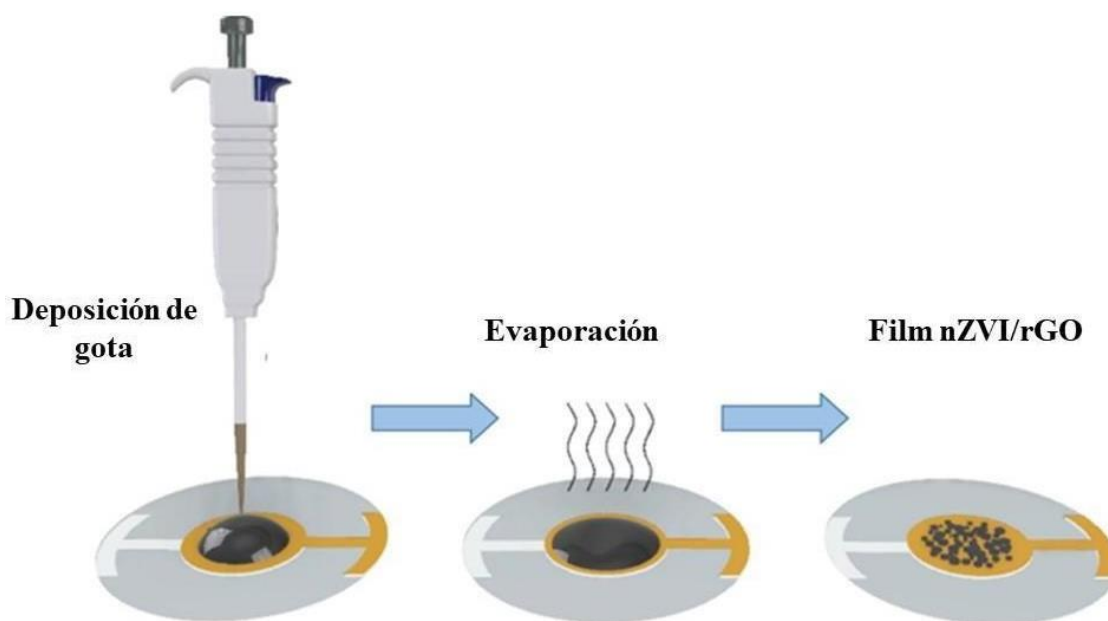


Figura 5.2: Obtención del sensor QCM-Au/nZVI/rGO mediante metodología *drop casting*.

5.3.5. SISTEMA FLOW-BATCH

El sistema Flow-batch (FB) empleado para la determinación de As total, consta de una Bomba Peristáltica (BP), tubos de bomba para el transporte de fluidos, una Cámara de Reacción (CR) de Teflón (20 mL) de cuatro canales y una Cámara de Determinación (CD) [16]. En la **Figura 5.3** se puede ver el esquema del sistema con las partes que lo componen.

En cuanto a las funciones, la BP (Pump Head R4 for Gilson minipulse) se encarga de impulsar las soluciones a través de tubos de bomba (0,508 mm de diámetro) hacia la CR (**Figura 5.4-A**). El material de esta cámara es inerte, duradero y de fácil limpieza, por lo cual de esta manera evitamos la contaminación cruzada. La formación del gas AsH_3 ocurre en la cámara, siendo desplazado posteriormente hasta llegar a la CD donde se lleva a cabo su cuantificación. Ésta última fue diseñada empleando una impresora 3D (*HellBot, model Magna 2 300*) con PLA (ácido poliláctico). En cuanto a su estructura, la CD está compuesta de dos piezas (superior e inferior) acopladas entre sí a través de un ensamble a rosca, lo cual a su vez permite el contacto de los O-rings con el QCM-Au y/o QCM-Au/nZVI/rGO que se encuentra alojado en el interior (**Figura 5.4-B, C**). La parte superior de la CD presenta dos canales para el ingreso y salida de la AsH_3 , mientras que la parte inferior está compuesta de conexiones electrónicas como lo son las placas PCB (Printed Circuit Board) con pines de oro que posibilitan el contacto eléctrico con el sensor.

Por último, las medidas realizadas usando el sensor QCM-Au (modificado o sin modificar), fueron obtenidas empleando un Analizador de impedancia (*Analog Discovery 2, Digilent, EE. UU*) equipado con el software *Waveforms* [16]. Un código Javascript, personalizado con el software mencionado anteriormente, se utilizó para configurar el análisis con un barrido de muestreo cada 10s y una resolución de 6 Hz. Cada uno de los registros se guardaron en formato .csv.

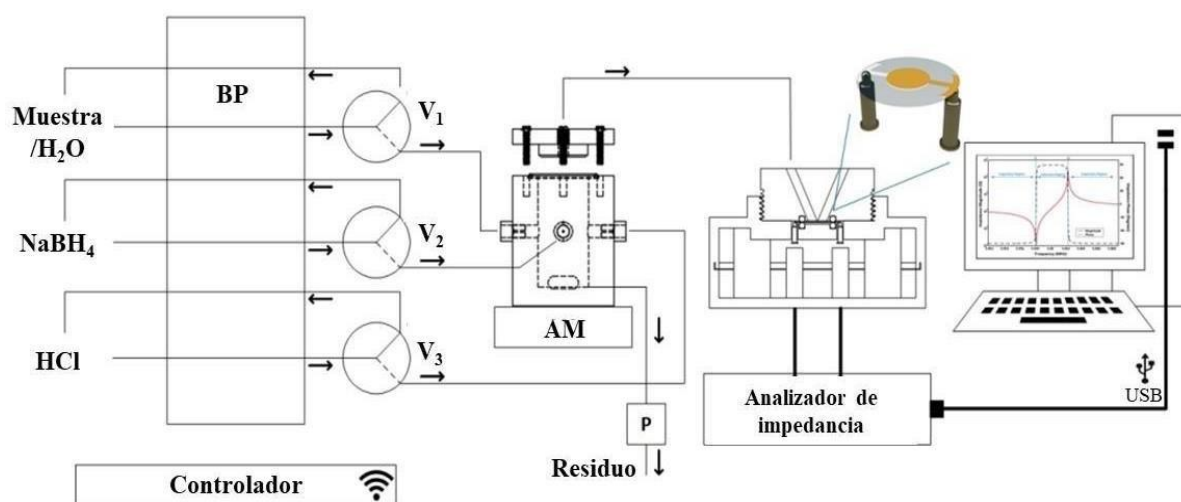


Figura 5.3: Diagrama del sistema FB empleado para la determinación de As total.

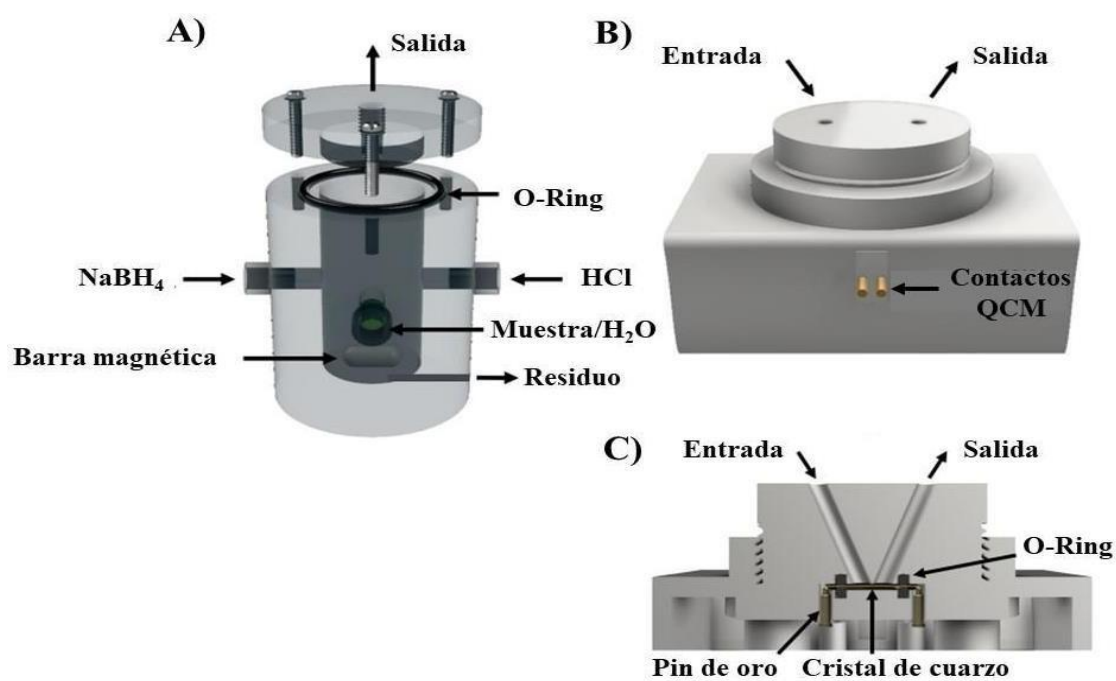


Figura 5.4: Diagrama de las A) Cámara de reacción, B) Cámara de determinación y C) su vista desde el interior.

5.3.6. PROCEDIMIENTO FLOW-BATCH

Inicialmente, antes de comenzar con las mediciones, se procedió al llenado de los tubos de bomba por acción de la BP con las soluciones testigo de As, de NaBH₄ 1,0% y de HCl 2,0 M. Este proceso se realizó para evitar el ingreso de aire al sistema. Luego, se agregan a la CR empleando las válvulas solenoides (V₁ y V₃), 15,0 mL de la solución de As y 100 μ L de HCl 2,0 M durante 360s. Seguidamente, utilizando el analizador de admitancia se registró la señal inicial/base durante 120s con agitación (AM) pero con la BP apagada; de esta manera obtenemos una señal que no corresponde a la generación de AsH₃ (señal del blanco). En el paso siguiente se enciende la BP y V₂, permitiendo así el ingreso de 1,8 mL de NaBH₄ (corresponde a t= 150s) a la CR dando comienzo a la generación de AsH₃. Finalmente, se desconectó la BP pero manteniendo la medición durante 300s para estabilizar la señal. Una vez terminado, se culmina con las mediciones y se comienza con el ciclo de lavado con HCl y luego con H₂O. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente (24 ± 1 °C).

5.4. PARÁMETROS DE ANÁLISIS COMPUTACIONAL

En este apartado se describen los parámetros del método la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT-U), que se ha utilizado para llevar a cabo los cálculos de adsorción de AsH₃ sobre la superficie de los sensores QCM-Au y QCM-Au/nZVI/rGO. En lo que respecta a la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham con condiciones de contorno periódicas, se obtuvieron con el paquete de simulación Vienna Ab-initio (VASP) [38-40]. El enfoque de aproximación de Onda Aumentada por Proyector (PAW) de Blöch y las ondas planas periódicas fueron empleadas para describir la interacción entre el núcleo y valencia y los estados electrónicos, respectivamente [41,42]. Luego, para aproximar el funcional de intercambio-correlación, se utilizó la aproximación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dentro de la Aproximación de Gradiente Generalizado. (PBE-GGA). Cálculos de Spin polarizado también fueron realizados [43].

Se seleccionó un valor de corte de energía cinética de 400 eV. Además, se realizaron integraciones de la zona de Brillouin con Γ - mallas centradas de 5 x 5 x 5 y 5 x 5 x 1 *puntos k*, para las estructuras del sustrato (nZVI-rGO) y superficie (Au₍₁₁₁₎), respectivamente. En el caso de la geometría de los átomos, ésta fue optimizada hasta un límite de tolerancia de 10⁻⁴ eV y 0,05 eV/Å en términos de energía y fuerza, respectivamente. Luego, para evitar interacciones periódicas, se utilizaron regiones de

vacío de 15 Å en Au₍₁₁₁₎ y de 10 Å en nZVI/rGO. Las interacciones de Van der Waals entre pares fueron analizadas utilizando el método DFT-D2 de Grimme [44].

Los cálculos DFT + U, se realizaron con el parámetro Hubbard U_{eff}. El método DFT es corregido debido a las interacciones coulombica incluidas en la aproximación de Dudarev [45,46]. En donde, la ocupación parcial de los estados 3d del Hierro (Fe) de la molécula de magnetita debe ser considerada. Finalmente, se encontró que el valor de U_{eff} = 5eV es un valor apropiado.

Para llevar a cabo el cálculo de la Energía de Formación Superficial (E_{SF}) equivalente de la superficie de Au₍₁₁₁₎, se empleó la **Ec.1**:

$$E_{SF} = \frac{E_{Au(111)} - N_{Au} \times E_{Au-Sustrato}}{2 \times S} \quad (1)$$

Siendo E_{Au(111)} la energía de la superficie de Au₍₁₁₁₎, N_{Au} el número de átomos de Au sobre la superficie, E_{Au-Sustrato} La energía de la masa de Au por átomo de Au en la superficie, y S es el área superficial.

La energía de adsorción se calculó como sigue en la **Ec.2**:

$$E_{ad} = E_{sistema+AsH_3} - E_{AsH_3} - E_{sistema} \quad (2)$$

Donde E_{sistema} es la energía del sistema sustrato, E_{AsH3} corresponde a la energía de la AsH₃ y E_{sistema + AsH3} es la energía del sistema después de la adsorción.

Además, el análisis de Bader se realizó para obtener las cargas electrónicas de los átomos [47].

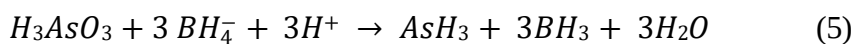
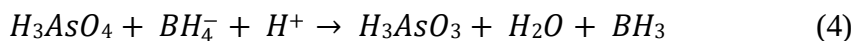
Por último, se realizó el análisis de diferencia de densidad de carga para los dos casos en estudio de adsorción. La misma se calcula según la **Ec.3**:

$$\rho(r) = \rho_{Sistema+AsH_3}(r) - \rho_{AsH_3}(r) - \rho_{sistema}(r) \quad (3)$$

Para lo cual $\rho_{sistema+AsH_3}(r)$, $\rho_{AsH_3}(r)$, $\rho_{sistema}(r)$ son la carga total sobre la configuración adsorbida estable, la molécula de arsina y cada uno de los sistemas, respectivamente.

5.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción para la determinación de As total, implica la reducción del As (III) y As (V) existentes en solución acuosa, en un hidruro (AsH_3) por acción de un reductor [48]. La presencia de cada una de estas especies de arsénico, está determinada en función del pH del medio. El procedimiento llevado a cabo consiste en oxidar primeramente la especie de As (III) en As (V), de esta manera la especie química se encuentra en un mismo estado de oxidación. Para ello, la solución o muestra en estudio se trata con un ácido fuerte para disminuir el pH, transformando así el As (III) en As (V). Luego, el agregado de un reductor en medio alcalino genera el aumento de pH, hasta llegar al valor favorable para la generación de AsH_3 , ver **Ec.4** y **Ec.5** [49].



5.5.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES

Al igual que el pH, existen otras variables que son importantes de controlar, tales como concentraciones de los reactivos y sus caudales de ingreso al sistema. Las mismas fueron optimizadas por *Vallese y col.* [50]. La correcta elección de estos parámetros permite obtener los mayores rendimientos en lo que refiere a la determinación de AsH_3 . Los caudales o concentraciones elevadas generan un aumento desmedido en la velocidad de reacción, sumado al exceso de presión del sistema; mientras que una reacción demasiado lenta da por resultado una concentración de AsH_3 por defecto [50].

Con respecto a la influencia del pH, se evaluó la cantidad (mL) de solución de NaBH_4 1,0% necesaria para alcanzar el pH que genera mayor rendimiento de la reacción, empleando para ello un pHmetro (*Adwa Ad1030*). La valoración se inició midiendo el pH de la solución de HCl 2,0 M, y luego de los agregados del reductor. Ambas soluciones fueron ingresadas al sistema por medio de la BP con las condiciones optimizadas descritas en el párrafo anterior. Cada una de los datos recolectados se registró en un gráfico de pH vs mL de NaBH_4 agregado. Al aplicarle un tratamiento matemático (primera y segunda derivada) a dichos datos, se obtiene la gráfica (**Figura 5.5**) que permite seleccionar el volumen de reductor óptimo para la reacción [49,51]. Ya que no se puede calcular dicho volumen en cada determinación, se relacionó éste con la variable tiempo; para lo cual se cronometró el tiempo que se necesario para llegar al pH óptimo, mayor a $\text{pH}=5,0$. En la **Figura 5.5** se observa que 1,8 mL de NaBH_4 (equivalente a $t=150\text{s}$), fue suficiente para

alcanzar el pH que permite la mayor liberación de AsH_3 . Estas condiciones fueron aplicadas en cada una de las determinaciones, en resguardo de la reproducibilidad.

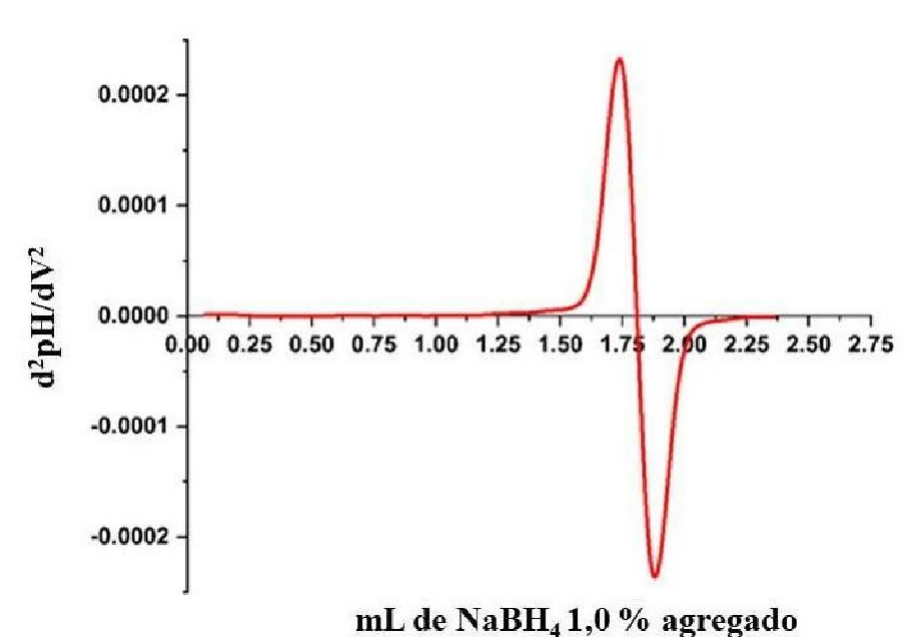


Figura 5.5: Gráfico de la 2da derivada - valoración ácido-base de HCl 2,0 M con solución NaBH4 1,0 %.

5.5.2. ANÁLISIS DE DATOS

Los datos de admitancia en función del tiempo relacionada a la cantidad de AsH_3 depositada sobre el cristal fueron procesados con una secuencia de comandos en *Octave*. De esta manera, permitió tratarlos con mayor facilidad al hacer una relación entre admitancia y concentración más adecuada. Para ello, primeramente, se empleó un filtro promediador de media móvil con M cantidad de muestras (orden $M=9$), como se muestra en la **Ec.6**, con el fin de suavizar los datos [52].

$$y(n) = \frac{1}{M} \sum_{i=0}^{n-1} x[n+1] \quad (6)$$

Luego, con cada uno de los gráficos obtenidos de este tratamiento, se determinó el valor de la frecuencia de resonancia del cristal relacionada directamente al cambio de masa sobre la superficie [16]. Los datos ya suavizados se trazaron utilizando gráficos *Octave* para observar el cambio de frecuencia de resonancia QCM en función del tiempo de medición. Estas señales se presentarán en la Sección 5.5.3 (**Figura 5.6**).

5.5.3. RESPUESTAS DEL QCM-Au/nZVI/rGO

Como prueba de concepto, empleando soluciones testigo de arsénico se determinó el contenido de As total a través de la cantidad de AsH_3 depositada sobre el sensor piezoeléctrico (modificado y sin modificar), generada en la reacción de reducción. La capacidad de adsorción de estos sensores fue evaluada en un amplio rango de concentraciones comprendido desde $0,01 \text{ ng mL}^{-1}$ hasta $1000,0 \text{ ng mL}^{-1}$ de As. Inicialmente, la adsorción y/o determinación de As fue probada primeramente con el QCM-Au. En este caso, se estudió un intervalo de concentración entre $5,0$ a $1000,0 \text{ ng mL}^{-1}$ As. Se observó que la sensibilidad es baja para concentraciones inferiores a $100,0 \text{ ng mL}^{-1}$ As. En la **Figura 5.7-A** se muestran los bajos valores de cambio de frecuencia (Δf) correspondientes a la baja deposición del contaminante sobre la superficie de oro del sensor. Estos valores de Δf presentan una intensidad similar a la propia resolución del analizador de impedancia, siendo de 6 Hz . Por lo tanto, no se puede inferir con suficiente seguridad que el Δf leído se atribuya a la adsorción de As.

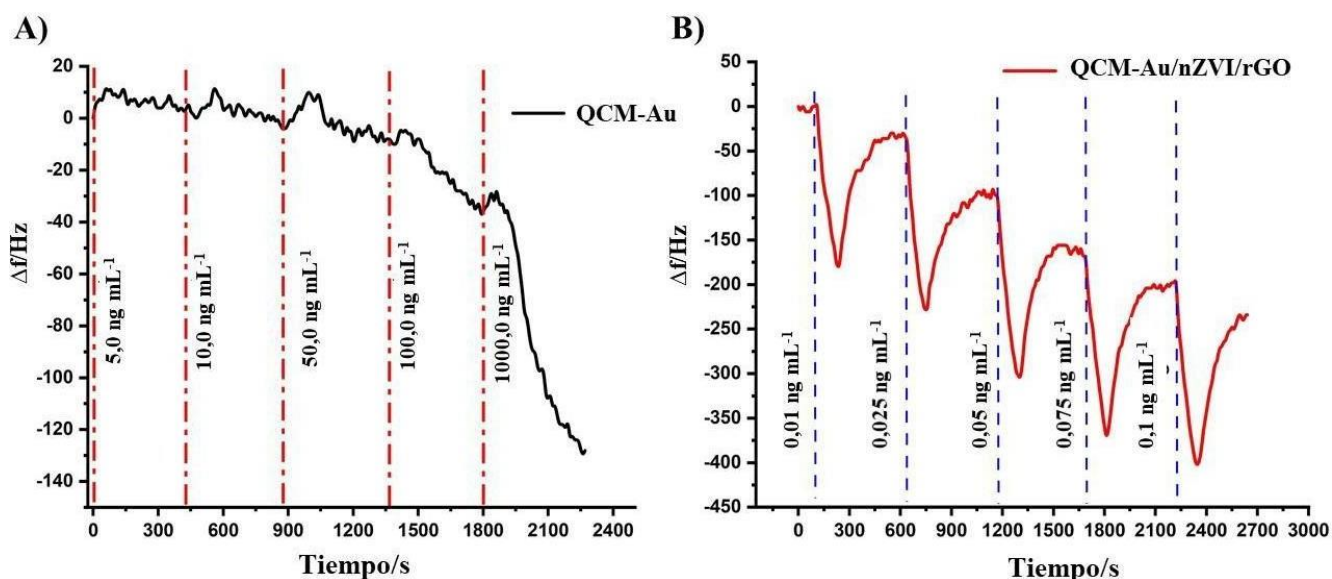


Figura 5.7: Cambios de frecuencia en función del tiempo transcurrido frente a diferentes concentraciones de As utilizando A) Sensor QCM-Au y B) Sensor QCM-Au/nZVI/rGO.

Por otro lado, el empleo del QCM-Au/nZVI/rGO aumenta la sensibilidad en la determinación. Se estudiaron concentraciones de As de $0,01$ a $0,10 \text{ ng mL}^{-1}$. La **Figura 5.7-B** muestra que, para concentraciones del orden de $0,01 \text{ ng mL}^{-1}$ se obtienen señales de Δf apreciables, a diferencia con los resultados obtenidos utilizando el sensor sin adición

de las nanopartículas. Esto puede deberse a la fuerte interacción química entre el As y los compuestos oxigenados presentes en la superficie de los nanocompuestos nZVI/rGO [53,54]. Esta propiedad permite que a pesar de la pequeña cantidad de AsH₃ que ingresa en la CD, la misma pueda ser cuantificada.

De forma resumida, se estudió el comportamiento lineal en el intervalo de concentraciones entre 0,01-0,10 ng mL⁻¹ de As empleando el sensor QCM-Au/nZVI/rGO. La curva de calibrado obtenida fue $\Delta f = [2660 \pm 110] C_{As} + [246 \pm 7] [\text{ng mL}^{-1} \text{ As}]$, ($R^2 = 0,995$). El límite de detección (LOD) fue de 0,0062 ng mL⁻¹ calculado como $3S_b/m$ [55]; donde S_b es la desviación estándar de las señales del blanco para seis mediciones y m la pendiente de la curva de calibrado.

Asimismo, se estudió la capacidad de reutilización del sensor QCM-Au/nZVI/rGO seleccionando para ello una solución testigo de 0,05 ng mL⁻¹ As, y realizándole 90 ciclos consecutivos de adsorción bajo las condiciones óptimas (Sección 5.5.1). Se observó que la cantidad de AsH₃ medida presentaba una disminución en el orden del 85-92 % luego de los 90 ciclos. Estos resultados confirman la buena reutilización que presenta, obteniéndose valores de coeficiente de variación comprendidos entre el 4% y 5%. Por lo tanto, el empleo del sensor modificado con nZVI/rGO podría ser utilizado en la determinación de trazas de As total en muestras de agua con estas consideraciones.

5.5.3.1. CARACTERÍSTICAS ANÁLITICAS

En la Tabla 5.1 se puede observar una comparación entre el método propuesto y el desarrollado por otros autores, para la determinación de As en muestras de agua. El método propuesto es más respetuoso con el medio ambiente, ya que no se utilizan reactivos orgánicos tóxicos como en los trabajos de *Belén y col.* y *Vallese y col.* [50,56]. En relación a la velocidad de muestreo, el artículo de *Anthemidis y col.* resalta sobre el resto su capacidad de análisis en función del tiempo. Sin embargo, este trabajo presenta desventajas asociadas al elevado costo de la instrumentación empleada y a la gran complejidad de su uso. En cuanto al LOD, se obtienen valores aproximadamente 100 veces menor que el obtenido con SWW y nanomateriales [57]. Por otro lado, a diferencia de los otros trabajos, los nanomateriales usados sobre la superficie del sensor piezoeléctrico en la metodología propuesta pueden ser reutilizados para análisis posteriores [35]. Finalmente, el trabajo propuesto presenta dos características destacables,

un paso de extracción/determinación online, y a su vez, la posibilidad de miniaturizar o simplificar el sistema.

	<i>Anthemidis y col. [57]</i>	<i>Hu y col. [58]</i>	<i>Belén y col. [56]</i>	<i>Vallese y col. [50]</i>	<i>Método propuesto</i>
LOD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	0,06	1,19	0,07	0,03	0,0062
Tiempo de muestreo [h^{-1}]	41	ND	6	9	7
Reactivos	NaBH ₄ , HCl	Buffer fosfato	NaBH ₄ , *piridina, AgDDTC	NaBH ₄ , piridina, AgDDTC	NaBH ₄ , HCl
Extracción/detección	Online	Offline	Online	Online	Online
Miniaturización	No	Si	Si	Si	Si
Reutilización de la superficie del sensor	-	No	No	No	Si
Instrumentación	Abs. atómica	Electroqu.	Micr. digital	Micr. digital	QCM-Au

*AgDDTC: Dietil ditiocarbamato de plata. ND: No Declarado

Tabla 5.1: Tabla comparativa de las características analíticas de métodos aplicados a determinación de As en muestras de agua.

5.5.4. CÁLCULOS TEÓRICOS DE LA INTERACCIÓN DE AsH₃ CON EL SENSOR QCM-Au/nZVI/rGO

Desde el punto de vista teórico, se analizaron las dos situaciones antes mencionadas. Inicialmente, se modeló la superficie de Au₍₁₁₁₎ para representar el material del sensor comercial QCM-Au (**Figura 5.1**)[59]. La energía superficial de la misma resultó ser de 1,36 J/m², lo cual coincide con *Vitos y col.* [60]. Estos autores calcularon una energía de formación de 1,28 J/m², asegurando que nuestra superficie está correctamente modelada. Posteriormente, se dopó con la molécula de AsH₃ sobre la superficie, para buscar asimilar al caso de estudio de interacción de la misma con el QCM-Au. Se evaluaron diferentes configuraciones, orientaciones y sitios de la superficie. La configuración con el átomo de As más próximo a la superficie de Au resultó ser la más

estable, la misma se muestra en la **Figura 5.8 (A-C)**. Por otro lado, se realizó el modelado de la situación que simula la adsorción de AsH_3 en el sensor QCM-Au/nZVI/rGO. Respecto a rGO, una lámina de grafeno se utilizó para modelarlo. En el caso de las nZVI, su estructura fue modelada usando un pequeño cluster de magnetita, compuesto por láminas relajadas (001) de Fe_3O_4 . Dado que la estructura de las nZVI es comúnmente una cáscara de óxido de hierro con un núcleo de hierro cero, en la que una de las posibles estructuras es la magnetita, se propuso como primera aproximación. La magnetita es un material ferromagnético que presenta una estructura de espinela cúbica inversa, donde los oxígenos forman una red Cúbica Centrada en las caras (FCC) y los átomos de hierro ocupan los sitios intersticiales octaédricos y tetraédricos [61,62]. Al igual que para el primer caso, se evaluaron distintas orientaciones y sitios para la adsorción de AsH_3 , encontrándose que la más estable corresponde a la adsorción sobre un puente de oxígeno, y con el átomo de As en dirección a la superficie (**Figura 5.8 (D-F)**).

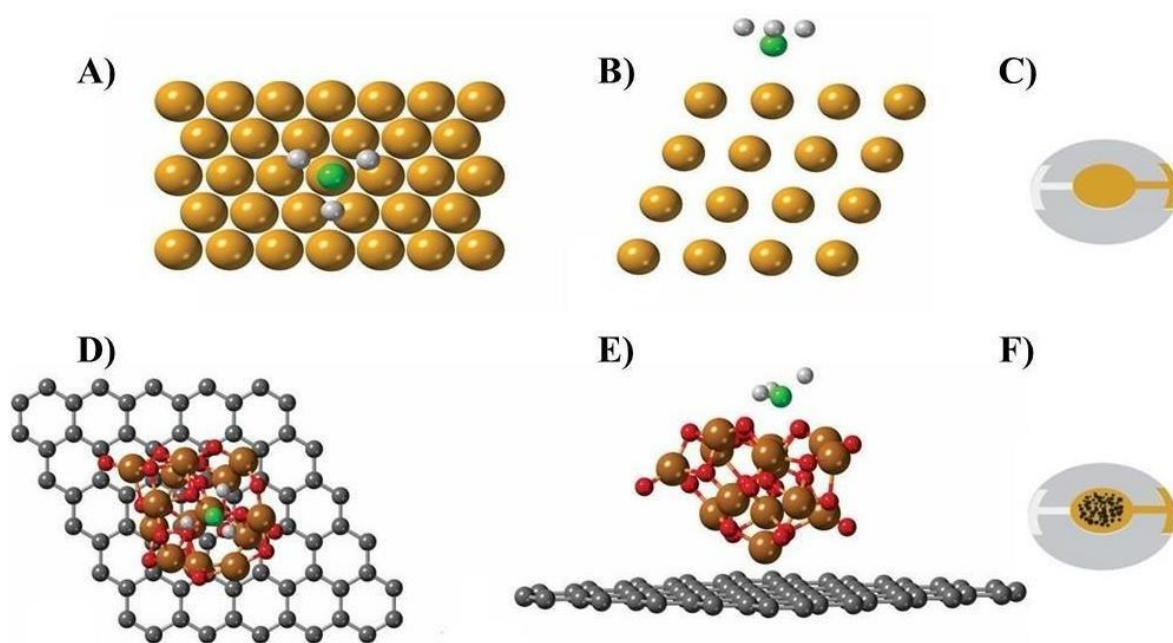


Figura 5.8: Adsorción de AsH_3 sobre $\text{Au}_{(111)}$, visto desde A) una vista desde arriba, B) una vista lateral, C) la representación gráfica del sensor QCM-Au sin modificar. Adsorción de AsH_3 sobre nZVI/rGO, visto desde D) una vista desde arriba, E) una vista lateral, y F) la representación gráfica del sensor QCM-Au modificado. El color de las esferas gris claro, verde, amarillo, rojo, marrón y grises representan los átomos de H, As, Au, O, Fe y C, respectivamente.

Por otra parte, respecto al sistema QCM-Au con AsH_3 ; la energía de adsorción y la distancia encontradas fueron -1,85 eV y 2,52 Å, respectivamente. Los enlaces medios As-H y los ángulos H-As-H fueron calculados, obteniéndose los valores de 1,53 Å y 98°.

A partir de estos valores, podemos indicar que la adsorción sobre la superficie de oro es favorable y estable. Los valores de enlace de As-H que se calcularon son concordantes con los que se han podido visualizar en la literatura, mientras que para el caso del ángulo medio es un 8% mayor que el valor teórico de 91° de la molécula de AsH_3 aislada, pudiendo estar relacionado al hecho de que la molécula podría estar comenzando a disociarse sobre la superficie.

En cuanto al sistema estudiado de QCM-Au/nZVI/rGO con la AsH_3 , la energía de adsorción total para el sitio en cuestión es de $-2,70$ eV, mientras que la distancia entre la molécula y la magnetita es de $1,74$ Å. Además, el enlace As-H medio y el ángulo As-H-As obtenidos fueron de $1,52$ Å y 110° , respectivamente. Los valores obtenidos indican un 46% mayor de estabilidad de la adsorción de AsH_3 con el sistema QCM-Au/nZVI/rGO que con el caso del sistema solamente con Au, estando esto de acuerdo con los resultados experimentales. Asimismo, la distancia entre la AsH_3 y la magnetita se acortó en un 31%, y en cambio, el ángulo medio se incrementó en relación a la adsorción de la misma con QCM-Au. Por lo tanto, estos son buenos indicios de que el sistema de las **Figuras 5.8 D-F** es más favorable para la adsorción de la AsH_3 .

Se realizó también un estudio de las cargas Bader para ambos sistemas en análisis. Los resultados muestran una variación de carga atómica neta de $0,3$ y $1,2e$ sobre $\text{Au}_{(111)}$ y nZVI/rGO, respectivamente; lo mismo puede observarse en la Tabla 3.5. Además, la carga de Bader para el átomo de As presenta la misma tendencia que antes. Esto está de acuerdo con el hecho de que el sistema con nZVI/rGO es más favorable para la adsorción de la AsH_3 . Igualmente existe transferencia de carga desde ésta hacia el substrato para ambos casos.

El análisis de diferencia de densidad de carga para los dos sistemas en discusión fue llevado a cabo. De acuerdo con el análisis de cargas Bader, existe una mayor transferencia de carga de la molécula de AsH_3 a la magnetita, que el de la misma hacia la superficie de $\text{Au}_{(111)}$ (**Figura 5.9-A,B**). Además, esta transferencia de carga se encuentra localizada en toda la magnetita y no solo en un punto en especial, indicando que las nanopartículas nZVI generan un efecto positivo para el análisis de adsorción de AsH_3 , en comparación con el otro sistema en cuestión.

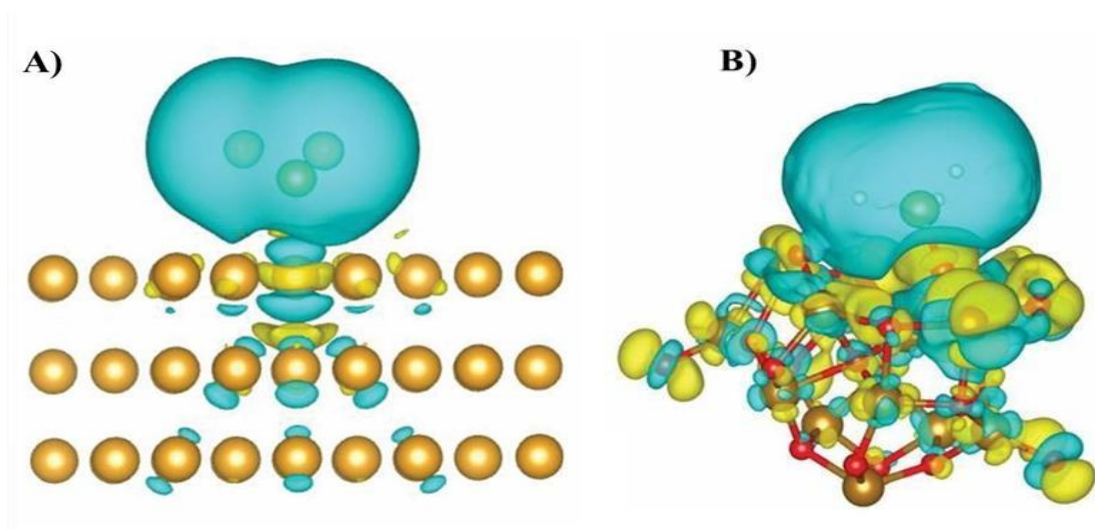


Figura 5.9: Gráficos de isosuperficie a $0,001 \text{ e}/\text{\AA}^3$ para AsH_3 adsorbida sobre A) la superficie de $\text{Au}_{(111)}$ y B) el sistema de nZVI/rGO . Las nubes de color amarillo y celeste representan las ganancias y pérdidas de electrones, respectivamente. El color de las esferas gris claro, verde, amarillo, rojo y marrón representan los átomos de H, As, Au, O y Fe, respectivamente.

Sistema	Carga de AsH_3	Carga de As	As-Át. del sist. más cercano (BO)	SBO de As	BO promedio As-H
$\text{AsH}_3/\text{Au}_{(111)}$	0,3	0,9	0,79	3,52	0,83
$\text{AsH}_3/\text{nZVI/rGO}$	1,2	1,6	1,17	3,74	0,74

Tabla 5.2: Carga de Bader (e^-), Orden de Enlace (BO) de As con el átomo del sistema más cercano, Suma de Orden de Enlace (SBO) para el átomo de As y el orden de enlace promedio para el As con los átomos de H.

Sumado a lo anterior, se realizó un estudio del Orden de Enlace (BO) para evaluar la resistencia de unión. De los resultados obtenidos se puede indicar que el BO para el átomo de As es un 48% más fuerte en el caso del AsH_3 sobre el sustrato de nZVI/rGO , que respecto a la superficie de Au. A su vez, la Suma de Orden de Enlace (SBO) del átomo de As también es mayor, siendo esta diferencia de un 6% aproximadamente (ver Tabla 5.2). Estos valores están de acuerdo con los de energía de adsorción y de transferencia de carga mencionados anteriormente. El BO medio del As con los átomos de H muestra que en el caso de la adsorción de nZVI/rGO , los enlaces de AsH_3 son más débiles, pero por otro lado el ángulo medio **H-As-H** se ve más afectado.

5.6. CONCLUSIONES PARCIALES

Se ha diseñado un sensor piezoeléctrico de altas prestaciones analíticas para la determinación de As total, modificando la superficie de un QCM-Au con nanomaterial nZVI/rGO. La formación de AsH_3 se llevó a cabo utilizando un sistema automatizado Flow-batch a baja escala en el cual, utilizando pequeñas cantidades de reactivos y soluciones testigos de As, se pudieron determinar concentraciones trazas de As total. Los cambios de frecuencia debido a la deposición de arsénico en el sensor QCM-Au/nZVI/rGO mostraron una mayor sensibilidad (unas 100 veces superior que la del sensor QCM-Au) con un LOD de $0,0062 \text{ ng mL}^{-1} \text{ As}$, una buena precisión y reproducibilidad ($s=0,0021 \text{ ng mL}^{-1}$), y una buena correlación lineal para un rango de concentración entre $0,010\text{-}0,10 \text{ ng mL}^{-1} \text{ As}$. El aumento del área superficial propia de la adición de los nanocompuestos, sumado a la gran afinidad que presentan los grupos oxigenados en su composición química con el arsénico, han sido posiblemente los responsables del aumento de adsorción.

A su vez, los cálculos de DFT indicaron también que la adsorción de AsH_3 tiene preferencia sobre el sistema con nZVI/rGO en lugar de la superficie lisa de Au. De acuerdo al análisis de Bader y de diferencia de densidad de carga, se observó una transferencia de carga distribuida desde la AsH_3 hacia la molécula de magnetita, la cual termina con una carga positiva de $+1,2e$. Además, la superficie nZVI/rGO presenta una unión atómica más fuerte en comparación con la superficie $\text{Au}_{(111)}$, basada en las distancias de enlace As-nZVI/rGO más cortas y en los valores de orden de enlace más altos para este enlace. Estos resultados concuerdan con los resultados experimentales mencionados anteriormente. Por lo tanto, el sistema que emplea un sensor QCM-Au modificado con nZVI/rGO se presenta como una aplicación prometedora para la determinación de arsénico en muestras reales.

5.7. REFERENCIAS

1. Biswas B., Chakraborty A., Chatterjee D., Pramanik S., Ganguli B., Majumdar K.K., Nriagu J., Kulkarni K.Y., Bansiwal A., Labhasetwar P., Bhowmick S., Arsenic exposure from drinking water and staple food (rice): A field scale study in rural Bengal for assessment of human health risk, *Ecotoxicology and Environmental Safety*,2021,228,113012.
2. Shokoohi R., Ghahramani E., Khazaei M., Nassab H.Z., Roshani M., Mostafaloo R., Torkshavand Z., Shabanloo A., Motaghipour H., Implementation and performance monitoring of the treatment system to remove arsenic from dam water in a full-scale urban water treatment plant, *Results in Engineering*,2024,24,103087.
3. Biswas A., Biswas S., Das A., Roychowdhury T., Spatial variability and competing dynamics of arsenic, selenium, iron and bioavailable phosphate from ground water and soil to paddy plant parts, *Groundwater for Sustainable Development*,2018,7,328-335.
4. Sturla Lompré J., Malanga G., Gil M.N., Giarratano E., Biochemical response and tissue-specific accumulation of scallop *Aequipecten tehuelchus* from Patagonia, Argentina after exposure to inorganic arsenic, *Chemosphere*,2024,349,140946.
5. Cacciabue L., Ceballos E., Sierra L., Soler J.M, Cama J., Processes that control the dissolution of loess sediments and contribution of arsenic release in the Chaco-Pampean plain, Argentina, *Applied Geochemistry*,2022,140,105243.
6. Litter M.I., Ingallinella A.M., Olmos V., Savio M., Difeo G., Botto L., Farfán Torres E.M., Taylor S., Frangie S., Herkovits J., Schalamuk I., González M.J., Berardozzi E., García Einschlag F.S., Bhattacharya P., Ahmad A., Arsenic in argentina: Occurrence, human health, legislation and determination, *Science of The Total Environment*,2019,676,756-766.
7. Aullón Alcaine A., Schulz C., Bundschuh J., Jacks G., Thunvik R., Gustafsson J.P., Mörtz C.M., Sracek O., Ahmad A., Bhattacharya P., Hydrogeochemical controls on the mobility of arsenic, fluoride and other geogenic co-contaminants in the shallow aquifers of northeastern La Pampa Province in Argentina, *Science of The Total Environment*,2020,715,136671.

8. Bundschuh J., Schneider J., Alam M.A., Niazi N.K., Herath I., Parvez F., Tomaszewska B., Guimaraes Guilherme L.R., Maity J.P., López D.L., Fernández Cirelli A., Pérez-Carrera A., Morales-Simfors N., Alarcón-Herrera M.T., Baisch P., Mohan D., Mukherjee A., Seven potential sources of arsenic pollution in Latin America and their environmental and health impacts, *Science of The Total Environment*,2021,780,146274.
9. Martynov L.Y., Dymova A.V., Semyachkin I.A., Nikulin A.V., Sakharov K.A., Yashtulov N.A., Zaytsev N.K., Electrochemical and microscopic study of a rotating disk Gold-Film electrode for voltammetric determination of arsenic (III), *Microchemical Journal*,2024,205,111177.
10. Sartore L., Barbaglio M., Borgese L., Bontempi E., Polymer-grafted QCM chemical sensor and application to heavy metal ions real time detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*,2011,155(2),538-544.
11. Alanazi N., Almutairi M., Alodhayb A., A Review of Quartz Crystal Microbalance for Chemical and Biological Sensing Applications,*Sensing and Imaging*,2023, 24(10).
12. Golshadi Z., Dinari M., Knebel A., Lützenkirchen J., Monjezi B.H., Metal organic and covalent organic framework-based QCM sensors for environmental pollutant detection and beyond, *Coordination Chemistry Reviews*,2024,521,216163.
13. Kumar A., Prajesh R., The potential of acoustic wave devices for gas sensing applications, *Sensors and Actuators A: Physical*,2022,339,113498.
14. OpenQCM, The open-source quartz crystal microbalance (QCM) <https://store.openqcm.com/10-MHZ-QUARTZ-SENSORS-BOX-10-PIECES>,. Last accessed 14 May 2024.
15. Gao N., Li H.Y., Zhang W., Zhang Y., Zeng Y., Zhixiang H., Liu J., Jiang J., Miao L., Yi F., Liu H., QCM-based humidity sensor and sensing properties employing colloidal SnO₂ nanowires, *Sensors and Actuators B: Chemical*,2019,293,129-135.
16. Gutiérrez J., Mochen J.P., Eggly G., Pistonesi M., Santos R., Open Source Automated Flow Analysis Instrument for Detecting Arsenic in Water, *HardwareX*,2022,11, e00284.
17. Alev O., Sarıca N., Özdemir O., Arslan L.C., Büyükköse S., Öztürk Z.Z., Cu-doped ZnO nanorods based QCM sensor for hazardous gases, *Journal of Alloys and Compounds*,2020,826,154177.

18. Atar N., Yola M.L., A novel QCM immunosensor development based on gold nanoparticles functionalized sulfur-doped graphene quantum dot and h-ZnS-CdS NC for Interleukin-6 detection, *Analytica Chimica Acta*,2021,1148,338202.
19. Lou H., Zhang Y., Xiang Q., Xu J., Li H., Xu P., Li X., The real-time detection of trace-level Hg^{2+} in water by QCM loaded with thiol-functionalized SBA-15, *Sensors and Actuators B: Chemical*,2012,166-167,246-252.
20. Trajcheva A., Politakos N., Pérez B.T., Joseph Y., Gilev J.B., Tomovska R., QCM nanocomposite gas sensors – Expanding the application of waterborne polymer composites based on graphene nanoribbon, *Polymer*,2021,213,123335.
21. Jelokhani F., Sheibani S., Ataie A., Adsorption and photocatalytic characteristics of cobalt ferrite-reduced graphene oxide and cobalt ferrite-carbon nanotube nanocomposites, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*,2020,403,112867.
22. Khoshro S., Mirbagheri N.S., Sabbaghi S., Removal of nitrate from aqueous solution using nano zerovalent iron-reduced graphene oxide composite: optimization of parameters,*Water and Environment Journal*,2020,34(1),608-621.
23. Ren L., Dong J., Chi Z., Huang H., Reduced graphene oxide-nano zero value iron (rGO-nZVI) micro-electrolysis accelerating Cr(VI) removal in aquifer, *Journal of Environmental Sciences*,2018,73,96-106.
24. Liu X., Liu W., Chi Z., Reduced graphene oxide supported nanoscale zero-valent iron (nZVI/rGO) for in-situ remediation of Cr(VI)/nitrate-polluted aquifer, *Journal of Water Process Engineering*,2022,49,103188.
25. González-Rodríguez L., Hidalgo-Rosa Y., Prieto García J.O., Treto-Suárez M.A., Mena-Ulecia K., Yañez O., Study of heavy metals adsorption using a silicate-based material: Experiments and theoretical insights, *Chemical Physics Impact*,2024,9,100714.
26. Qureashi A., Pandith A.H., Bashir A., Manzoor T., Malik L.A., Sheikh F.A., Citrate coated magnetite: A complete magneto dielectric, electrochemical and DFT study for detection and removal of heavy metal ions, *Surfaces and Interfaces*,2021,23,101004.
27. Khnifira M., Boumya W., Attarki J., Mahsoun A., Sadiq M., Abdenmour M., Kaya S., Barka N., A combined DFT, Monte Carlo, and MD simulations of adsorption study of heavy metals on the carbon graphite (111) surface, *Chemical Physics Impact*,2022,5,100121.

28. Arularasan A., Kumar A., DFT Investigation of Bi (100) and Au (111) for Heavy Metal Ion Adsorption and Selective Comparison for Water Quality Sensing Electrodes, *International Journal of Simulation: Systems, Science and Technology IJSSST* V19,2018,19(6).
29. Zhang Y., Zhao B., Wang C., Huang Y., Liu X., Wang R., Wang C., Dual-functional effect encompassing adsorption and catalysis by Mn-modified iron-based sorbents for arsenic removal: Experimental and DFT study, *Journal of Hazardous Materials*,2023,459,132079.
30. Chu W., Zhang Q., Wu B., Zhou H., Li F., Cheng Z., Wu J., Yao H., Luo G., Yoriya S., He P., Zhang H., Adsorption of arsenic in flue gas in the wide temperature range of micron-sized flower like iron trioxide: Experiment and DFT, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,2023,674,131956.
31. Guo S., Jiang M., Lin J., Khan N.I., Owens G., Chen Z., Arsenic speciation, oxidation and immobilization in an unsaturated soil in the presence of green synthesized iron oxide nanoparticles and humic acid, *Chemosphere*,2023,311(2),137198.
32. Alfonso Tobón L.L., Fuente S., Branda M.M., Electronic and magnetic properties of the adsorption of As harmful species on zero-valent Fe surfaces, clusters and nanoparticules, *Applied Surface Science*,2019,465,715-723.
33. Yang Y., He M., Chen B., Hu B., The amino - functionalized magnetic graphene oxide combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of trace inorganic arsenic, species in water samples, *Talanta*,2021,232,122425.
34. Zhang W., Chen Z., Guan Y., Liu C., Zheng K., Zou X., Aptamer-functionalized screen-printed electrode coupled with graphene oxide and methylene blue nanocomposite as enhanced signal label for total arsenic determination in shellfish, *Sensors and Actuators B: Chemical*,2021,335,129383.
35. Vinícius de Lima C., Juan J., Faccio R., González E.A., Pistonesi C., Pistonesi M.F., Rebouças J.S., Arsenic Adsorption on Nanoscale Zerovalent Iron Immobilized on Reduced Graphene Oxide (nZVI/rGO): Experimental and Theoretical Approaches, *The Journal of Physical Chemistry C*,2022,126(46),19916-19925.
36. Zaaba N.I., Foo K.L., Hashim U., Tan S.J., Liu W.W., Voon C.H., Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Engineering*,2017,184,469-477.

37. Fauzi F., Rianjanu A., Santoso I., Triyana K., Gas and humidity sensing with quartz crystal microbalance (QCM) coated with graphene-based materials – A mini review, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, 330, 112837.
38. Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review Journals*, 1964, 136(3B), 864-870.
39. Kohn W., Sham L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review Journals*, 1965, 140(4A), 1133-1138.
40. Kresse G., Joubert D., From ultrasoft pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave-Method, *Phys. Rev. B*, 1999, 59(3), 1758-1775.
41. Blöchl P.E., Projector Augmented-Wave-Method, *Phys. Rev. B*, 1994, 50, 17953-17979.
42. Kresse G., Furthmüller J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*, 1996, 6, 15–50.
43. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865–3868.
44. Grimme S., Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15), 1787-1799.
45. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P., Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study, *Physical Review B*, 1998, 57(3), 1505-1509.
46. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Szotek Z., Temmerman W.M., Sutton A.P., Electronic Structure and Elastic Properties of Strongly Correlated Metal Oxides from First Principles: LSDA + U, SIC-LSDA and EELS Study of UO₂ and NiO, *Physics State Solids (A)*, 1998, 166(1), 429-443.
47. Tang W., Sanville E., Henkelman G., A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21, 084204.
48. Bhat A., Hara T.O., Tian F., Singh B., Review of analytical techniques for arsenic detection and determination in drinking water, *Environmental Science Advances*, 2023, 2(2), 171-195.
49. Hagarová I., Bujdos M., Canecka L., Matús P., Reliability of arsenic speciation analysis in four reaction media by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Fresenius Environmental bulletin*, 2011, 20, 2927-2931.

50. Vallese F.D., Belén F., Messina P.V., de Araújo Gomes A., Pistonesi M.F., Exploiting a gradient kinetics and color histogram in a single picture to second order digital imaging data acquisition with MCR-ALS for the arsenic quantification in water, *Sensors and Actuators B: Chemical*,2021,342,130079.
51. Gran G., Equivalence volumes in potentiometric titrations, *Analytica Chimica Acta*,1988,206,111-123.
52. Eddaif L., Shaban A., Telegdi J., Szendro I., A piezogravimetric sensor platform for sensitive detection of lead (II) ions in water based on calix[4]resorcinarene macrocycles: Synthesis, characterization and detection, *Arabian Journal of Chemistry*,2020,13(2), 4448-4461.
53. Ferro Falla J.D., “Síntesis verde de nanopartículas de hierro cero Valente para la remoción de cadmio, cromo y arsénico en solución”, Director: Jaime Plazas Tuttles, Tesis de grado, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Universidad de los Andes-Facultad de Ingeniería, Bogotá, Colombia, 2020.
54. Rodriguez Melendez Q.H., Síntesis de óxido de grafeno para la remoción de arsénico en agua, Director: López Honorato E., Tesis de grado, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional,Saltillo,Coahuila, Mexico, 2018.
55. Al-Tameemi M., Arif S., Campiglia A.D., Wilson W.B., Wise S.A., Photoluminescence spectroscopy of anthrathiophenes and benzonaphthothiophenes in Shpol'skii matrixes, *Talanta*,2019,194,930-940.
56. Belén F., Vallese F.D., Leist L.G.T., Ferrão M.F., de Araújo Gomes A., Pistonesi M.F., Computer-vision based second-order (kinetic-color) data generation: arsenic quantitation in natural waters, *Microchemical Journal*,2020,157,104916.
57. Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Stratis J.A., Determination of arsenic(III) and total inorganic arsenic in water samples using an on-line sequential insertion system and hydride generation atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*,2005,547(2),237-242.
58. Hu H., Lu W.,Liu X.,Meng F.,Zhu J., A High-Response Electrochemical As(III) Sensor Using Fe₃O₄-rGO Nanocomposite Materials,*Chemosensors*,2021,9(6),150.
59. Mura M., Gulans A., Thonhauser T., Kantorovich L., Role of van der Waals interaction in forming molecule-metal junctions: flat organic molecules on the Au(111) Surface, *Physical Chemistry Chemical Physics*,2010,12,4759-4767.

60. Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollár J., The surface energy of metals, *Surface Science*,1998,411(1-2),186-202.
61. Flota M.E., The Structure of magnetita, *Structural Science, crystal engineering and materials*,1981,37,917-920.
62. Fleet M.E., The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels, *Journal of Solid State Chemistry*,1986,62(1),75-82.
63. Nielsen H.H., The Molecular Structure of Arsine, *The journal of chemical physics*,1952,20(12),1955-1956.

CAPÍTULO VI

Conclusiones generales

CONCLUSIONES GENERALES

En esta Tesis se realizaron estudios combinados desde el punto de vista teórico (empleando el programa de simulación VASP y el método DFT) y experimental de nuevos sistemas químicos para ser utilizados como sensores electroquímicos y piezoeléctricos. Estos sistemas están basados en compuestos de carbono modificados con nanomateriales metálicos.

Se detallan los aspectos más relevantes de este trabajo de Tesis para el desarrollo de:

I. Sensor electroquímico

Se sintetizaron carbon dots (Cdots) empleando un método amigable con el medioambiente, sencillo y de bajo costo. La caracterización experimental y teórica de los mismos permitió comprender que la conformación de este nanomaterial es una combinación de estructura de PCDs y PDs. Este nanomaterial simula el soporte del sensor.

Se evaluó la interacción de nanopartículas de plata (AgNps) depositadas sobre la superficie de los Cdots. Estudios teóricos del material compuesto Ag@Cdots indican que la presencia del oxígeno en los Cdots permite el anclaje de las AgNps sobre su superficie, ya que los cluster de Ag usados presentan una interacción débil con los Cdots en ausencia de oxígeno. La fuerte interacción Ag-O permitió deducir que el nanocompuesto Ag@Cdots es estable termodinámicamente y, por ende, aplicable a modificar sensores electroquímicos.

Se estableció que los átomos de Ag del nanocompuesto híbrido Ag@Cdots presentaron capacidad de adsorción de Cd en función de los resultados de estabilidad, transferencia de carga y del solapamiento de los orbitales atómicos. La presencia de los grupos oxigenados de los Cdots permite mantener a los átomos de Ag unidos al sustrato

Estos estudios estuvieron avalados por un desarrollo experimental que permitió diseñar un sensor voltamperométrico basado en un electrodo serigrafiado de carbono modificado con AgNps sintetizadas en el laboratorio. La formación y deposición de las AgNps se confirmó por técnicas espectroscópicas, microscópicas y electroquímicas. Aplicando la técnica de voltamperometría de redisolución anódica, se pudo determinar simultáneamente concentraciones a nivel traza de plomo y cadmio en muestras de polen

de abeja recolectadas en la zona de Hilario Ascasubi. Los resultados obtenidos fueron validados empleando ICP-MS.

II. Sensor Piezoeléctrico

Se desarrolló un sensor piezoeléctrico QCM-Au modificado con nanopartículas nZVI/rGO acoplado a un micro sistema automatizado Flow-batch, que permitió cuantificar concentraciones de As total en muestras de agua. El análisis teórico confirmó que la molécula de AsH_3 tiene preferencia sobre el nanomaterial nZVI/rGO respecto a la superficie de oro del sensor QCM-Au, debido a las menores distancias de enlace, mayor valor de orden de enlace y transferencia de carga.

CAPÍTULO VII

Productividad

Durante el período comprendido en esta Tesis, se obtuvo la siguiente productividad:

7.1. PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS

- **Carbon dots structural characterization by solution-state NMR and UV–visible spectroscopy and DFT modeling.** J.M.Arroyave, R.E.Ambrusi,Y. Robein, M.E. Pronsato, G. Brizuela, M.S.Di Nezio, M.E. Centurión. *Applied Surface Science* 564 (2021) 150191. DOI: [10.1016/j.apsusc.2021.150195](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150195)
- **A theoretical study of the functionalized carbon dots surfaces binding with silver nanostructures.** Y.Robein,R.E. Ambrusi,M.E. Pronsato,M.S. Di Nezio, G. Brizuela.*Computational and Theoretical Chemistry* 1223 (2023) 114087. DOI: [10.1016/j.comptc.2023.114087](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114087)
- **Cd adsorption and detection by silver clusters supported on carbon dots surface: A computational study.** R.E. Ambrusi,Y. Robein,M.E. Pronsato, G.Brizuela. *Computational and Theoretical Chemistry* 1231 (2024) 114417. DOI: [10.1016/j.comptc.2023.114417](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114417)
- **Silver Nanoparticles Modified Screen-Printed Electrochemical Sensor: Tool for Control of Pollutants of Emerging Concern in Bee Pollen.** Y. Robein,G. Brizuela, M.S. Di Nezio. *Journal of Analytical Chemistry* 78 (2023) 1770-1778. DOI: [10.1134/S1061934823120146](https://doi.org/10.1134/S1061934823120146)
- **A combined experimental and DFT study on the zero valent iron/reduced graphene oxide doped QCM sensor for determination of trace concentrations of As using a Flow-batch system.** J. Gutierrez, Y. Robein, J.Juan,M.S. Di Nezio, C. Pistonesi, E.A. Gonzáles, R. Santos, M. Pistonesi. *Sensors and Actuators B: Chemical* 404 (2024)135233. DOI: [10.1016/j.snb.2023.135233](https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.135233)

7.2. PRESENTACIÓN EN REUNIONES CIENTÍFICAS

10° Congreso Argentino de Química Analítica. Santa Rosa, 17 al 20 de septiembre de 2019. “Síntesis y caracterización de Ag@Cdots obtenidas mediante síntesis verde con aplicaciones electroanalíticas”. Y. Robein, D. Mombrú, R. Faccio, G. Brizuela, M. S. Di Nezio.

10° Congreso Argentino de Química Analítica. Santa Rosa, 17 al 20 de septiembre de 2019. “Síntesis de nanomembranas de grafeno con nanopartículas de hierro para la determinación de arsénico en aguas naturales”. M. Johansson, Y.Robein, M. Pistonesi.

11° Congreso Argentino de Química Analítica. Corrientes, 30 de noviembre al 3 de diciembre de 2021. *“Estudio teórico-computacional de nanopartículas híbridas Ag@Cdots”*. Y. Robein, R.E. Ambrusi, M.E. Pronsato, G. Brizuela, M.S. Di Nezio.

11° Congreso Argentino de Química Analítica. Corrientes, 30 de noviembre al 3 de diciembre de 2021. *“Sensor electroquímico serigrafeado: herramienta para el control de contaminantes de preocupación emergente (cadmio y plomo) en el polen corbicular”*. Y. Robein, G. Brizuela, M.S. Di Nezio.

7.3. ESTANCIAS EN EL EXTERIOR

Brasil, Joao Pessoa, Universidad federal de Paraíba. Desde el 4 de agosto al 5 de diciembre de 2019. Profesor a cargo: Dra. Elizete Ventura Do Monte, Departamento de Química (UFPB).