

Estudi del comportament de les nanopartícules de plata en sòls agrícoles

Study of the behavior of silver nanoparticles in agricultural soils

Laura Torrent,¹ Mònica Iglesias,¹ Francisco Laborda,² Eva Marguí,¹ Manuela Hidalgo¹

¹ Universitat de Girona. Departament de Química. Grup de Química Analítica i Ambiental

² Universitat de Saragossa. Institut Universitari d'Investigació en Ciències Ambientals d'Aragó. Grup d'Espectroscòpia Analítica i Sensors

Resum: En aquest treball, s'han dut a terme estudis d'adsorció en discontinu i tests de lixiviació per a entendre els processos d'adsorció/desorció de les nanopartícules de plata (AgNP) en els sòls. S'ha observat que les AgNP presenten una retenció ràpida i una mobilitat baixa en els sòls i tenen un paper important la capacitat d'intercanvi catiònic i la conductivitat elèctrica del sòl, així com la càrrega superficial i la mida de les AgNP. Tres setmanes després d'estar en contacte amb el sòl, la majoria de les AgNP mantenen la seva nanoforma. L'aplicació de l'extracció en punt de núvol (*cloud-point extraction*) permet caracteritzar acuradament les AgNP en mostres que contenen plata iònica.

Paraules clau: Nanopartícules de plata, sòls, cinètiques d'adsorció, tests de lixiviació, extracció en punt de núvol, espectrometria de masses amb plasma d'acoblament inductiu.

Abstract: In this paper, batch adsorption studies and leaching tests have been performed to understand silver nanoparticle (AgNP) adsorption/desorption processes in soils. AgNPs show fast retention and low mobility in soils, with an important role being played by the cation exchange capacity and electrical conductivity of soils as well as by the surface charge and size of AgNPs. After three weeks of contact with soils, most AgNPs retain their nanoform. The application of cloud-point extraction allows an accurate AgNP characterization in samples containing ionic silver.

Keywords: Silver nanoparticles, soils, adsorption kinetics, leaching tests, cloud-point extraction, inductively coupled plasma mass spectrometry.

Introducció

Les nanopartícules, segons l'ISO/TS 27687, són nanoobjectes amb les tres dimensions en el rang nanomètric (< 100 nm). Degut a la seva petita mida, la fracció d'àtoms a la superfície d'una nanopartícula és abundant, fet que li dona unes propietats fisicoquímiques (elèctriques, magnètiques, òptiques i mecàniques) úniques. Aquestes característiques de superfície especials que presenten han provocat que el seu ús en la indústria i en la vida quotidiana hagi augmentat dràsticament en els darrers anys, especialment en el cas de les nanopartícules de plata (AgNP), a causa de les seves propietats antibacterianes [1-3]. Com a conseqüència de les múltiples aplicacions que tenen, aquestes partícules es poden trobar en productes de consum (roba, cosmètics, higiene personal, electrodomèstics, joguines, recipients d'ús alimentari, etc.), productes mèdics i biomèdics (catèters,

sistemes d'infusió, tèxtils, sensors, detectors, etc.) i productes agrícoles (pesticides i nanosensors per a detectar patògens) [4-6]. Aquesta expansió en la seva producció incrementa les possibilitats que aquestes partícules arribin al medi ambient (l'aire, l'aigua i/o el sòl) de forma directa (aplicació de fangs de depuradora i/o pesticides als sòls agrícoles) o indirecta (abocadors, plantes incineradores i efluents de depuradora) [7]. El destí principal d'aquests contaminants emergents és el sòl, perquè s'espera un augment d'1,2 ng · kg⁻¹/any, i de 110 ng · kg⁻¹/any quan aquest és tractat amb fangs de depuradora [8]. Els sòls representen un medi complex, ja que estan formats per una part porosa (aigua i aire), en què les partícules disperses es mouen o s'estabilitzen en la solució del sòl, i una part sòlida (matèria orgànica i minerals), en què les partícules interaccionen amb els seus components. Aquesta complexitat dificulta la comprensió de les interaccions biòtiques i/o abiòtiques que es poden donar entre el sòl i les AgNP. Aquestes interaccions són les causes principals de les transformacions que poden patir aquests contaminants emergents en el medi, de manera que se'n modifica la mobilitat, el transport i la biodisponibilitat. Les interaccions abiòtiques estan basades majoritàriament en transformacions fisicoquímiques, les quals donen lloc a processos d'agregació/aglomeració, dissolució a

Correspondència: Laura Torrent
Universitat de Girona. Departament de Química. Grup de Química Analítica i Ambiental
C. de Maria Aurèlia Capmany, 69. 17003 Girona
Tel.: +34 972 418 271
A/e: laura.torrent@udg.edu

ions metàl·lics o deposició en les superfícies de les partícules del sòl. L'agregació i l'aglomeració es veuen afectades per forces físiques del medi, com ara les forces de Van der Waals, les interaccions electroestàtiques i el moviment brownià. La dissolució depèn de diversos fenòmens, com les reaccions químiques degudes a la presència d'oxigen, clor o enzims, o també de les condicions termodinàmiques/cinètiques favorables que tendeixen a desintegrar les nanopartícules en els seus àtoms constituents. La deposició té lloc quan les partícules són retinudes en una superfície sòlida o quan es produeix la formació d'agregats (homo-/heteroagregació) i/o d'aglomerats. Aquests processos de transformació que poden patir les AgNP en el sòl es veuen afectats principalment per les propietats de les nanopartícules (mida, forma, superfície, estat d'aglomeració, cristallinitat, potencial redox, activitat catalítica, càrrega superficial i porositat) i per les característiques del sòl (pH, contingut de matèria orgànica, força iònica, potencial Z i textura) [4, 9–12]. Per tant, hi ha molts factors que contribueixen a la mobilitat, el transport i la biodisponibilitat de les AgNP en els sòls. A més, quan aquestes partícules pateixen un procés de dissolució, donen lloc a la coexistència de dues espècies químiques: AgNP i plata dissolta (Ag(I)); aquesta última està directament relacionada amb la toxicitat de les AgNP i genera un risc per als organismes presents en el medi [13]. Per aquest motiu, és important entendre el comportament de les AgNP en medis tan complexos com són els sòls, la qual cosa suposa un repte analític des del punt de vista del desenvolupament i la selecció de les metodologies analítiques adequades.

Per a entendre la mobilitat dels contaminants en el medi, se solen dur a terme experiments en discontinu (*batch*) o experiments en columna que estudien la interacció d'aquests amb els sòls. Els primers estan dissenyats per a examinar els equilibris termodinàmics i ens permeten obtenir informació sobre la interacció dels contaminants amb els components del sòl [14, 15]. Segons diversos articles, les dispersions de nanopartícules metàl·liques, a diferència dels metalls en solució, són inestables i el seu comportament no es pot considerar com un procés d'equilibri. Tot i això, encara es considera que els estudis en discontinu ens poden donar informació valuosa sobre la cinètica d'adsorció/desorció de les nanopartícules en el sòl [16, 17]. En canvi, els experiments en columna simulen d'una manera més realista els processos de retenció i transport dels contaminants en el sòl, però un dels inconvenients que presenten aquests estudis és que requereixen més temps que els estudis en discontinu [14, 18, 19].

D'altra banda, en la bibliografia existent hi ha poca informació sobre la desorció de les AgNP de les partícules del sòl a la fase líquida [15, 20]. Per a estudiar la desorció dels contaminants del sòl, se solen emprar tests de lixiviació (procediments d'extracció simple), que són acceptats com a eines analítiques pels organismes legisladors nacionals i internacionals. L'aplicació d'aquests tests a sòls contaminats permet predir la mobilitat dels contaminants en els sòls i la seva possible transferència a les plantes o la seva migració a un perfil del sòl que estigui connectat amb les aigües subterrànies [21, 22].

Els experiments de mobilitat de les AgNP en els sòls se solen combinar amb tècniques d'espectrometria atòmica, entre les quals es troben l'espectrometria d'emissió òptica per plasma d'acoblament inductiu (ICP-OES) [15, 23, 24], l'espectrometria de masses per plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS) [15, 25, 26] i l'espectrometria de fluorescència de raigs X per reflexió total [27]. Aquestes tècniques analítiques permeten determinar el contingut total de metall en els extractes de sòl, però no permeten distingir les AgNP d'altres espècies presents en la solució del sòl, incloent-hi la Ag(I) [28]. Recentment, s'han desenvolupat tècniques analítiques acoblades a ICP-MS, com el fraccionament en flux mitjançant camp de flux asimètric, l'electroforesi capil·lar, la cromatografia hidrodinàmica i la cromatografia d'exclusió de mida, que permeten discriminar les dues formes químiques d'un mateix metall i separar les partícules per les seves característiques (mida, densitat, superfície i càrrega), de manera que s'obté informació de la distribució de mida de les partícules i de la concentració en massa. Addicionalment, hi ha una metodologia analítica que està guanyant popularitat en els últims anys, que consisteix a detectar les partícules individuals mitjançant l'espectrometria de masses per plasma d'acoblament inductiu (SP-ICP-MS), la qual permet identificar, caracteritzar i determinar tant la concentració en massa com en nombre de partícules. Per a fer servir aquest mètode analític, es requereixen solucions suficientment diluïdes i temps de mesura suficientment baixos per a assegurar que només es detecta una partícula en cada període de lectura. Una alternativa a aquestes tècniques analítiques més sofisticades és usar metodologies simples de tractament de mostra en combinació amb les tècniques d'espectrometria atòmica. Entre els diferents tractaments de mostra existents hi ha l'extracció en punt de núvol, coneguda com a *cloud-point extraction* (CPE), que permet separar les AgNP de la Ag(I) i, a la vegada, preconcentrar les partícules, fet que pot ser beneficiós si es té en compte que els nivells de

concentració d'aquests contaminants emergents en el sòl són baixos ($\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1}$). La CPE consisteix a afegir a la mostra una quantitat de tensioactiu (normalment, Triton™ X-114 (1,1,3,3,-(tetrametilbutil)fenil-poliètilenglicol)) superior a la concentració micel·lar crítica i aplicar-li una temperatura superior a la de punt de núvol ($23 \text{ }^\circ\text{C}$ per al Triton™ X-114) per tal que es formin micelles, que són les que encapsulen les nanopartícules. Degut al fet que les nanopartícules encapsulades són més denses que l'aigua, aquestes són dipositades i concentrades en un volum petit de tensioactiu mitjançant una centrifugació [6, 29-33].

Els objectius que s'han plantejat en aquest estudi són: 1) avaluar l'adsorció/desorció de diferents tipus de nanopartícules de plata en sòls amb característiques fisicoquímiques diferents, mitjançant experiments en discontinu i tests de lixiviació; 2) detectar, caracteritzar i quantificar per SP-ICP-MS les nanopartícules de plata en lixiviats de sòl que contenen barreges de plata iònica i nanopartícules, aplicant prèviament la metodologia analítica de separació/preconcentració per CPE.

Part experimental

Materials i reactius

Les nanopartícules comercials que s'han usat per a l'estudi són AgNP de 40 nm i 100 nm de mida estabilitzades en medi citrat (AgNP-citrat) comprades a Sigma-Aldrich (Saint Louis, EUA), així com AgNP-citrat de 60 nm i 200 nm de diàmetre, AgNP de 75 nm i 100 nm amb recobriment de polivinilpirrolidona (AgNP-PVP) i AgNP recobertes de poliètilenglicol de 100 nm de diàmetre (AgNP-PEG) proporcionades per Nanocomposix (San Diego, EUA).

Per a dur a terme la CPE, s'ha emprat tiosulfat sòdic pentahidratat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), obtingut de Panreac (Barcelona, Espanya), i el tensioactiu no iònic Triton™ X-114 (1,1,3,3,-(tetrametilbutil)fenil-poliètilenglicol)), comprat a Sigma-Aldrich (Saint Louis, EUA). Per a ajustar el pH de la mostra s'ha utilitzat àcid nítric 0,05 M preparat a partir d'àcid nítric hiperpur (HNO_3 al 69 %, de Panreac, Barcelona, Espanya).

Per a la quantificació de la plata total en els extractes aquosos resultants dels experiments d'adsorció en discontinu i en els tests de lixiviació, s'ha usat una recta de calibratge prepa-

rada a partir d'una solució estoc de nitrat de plata (AgNO_3 en HNO_3) de concentració $1000 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Merck (Darmstadt, Alemanya). La dilució dels patrons, dels sobrenedants dels experiments en discontinu i dels extractes aquosos dels sòls contaminats s'ha dut a terme amb aigua ultrapura (Milli-Q, Millipore Corp., Bedford, Massachusetts, EUA). D'altra banda, per a determinar la quantitat de plata total en els extractes resultants de la CPE, els patrons de la recta de calibració i les mostres s'han diluït amb glicerol (Panreac, Barcelona, Espanya).

Sòls estudiats

En aquest treball es van fer servir cinc sòls agrícoles amb propietats fisicoquímiques diferents (vegeu les taules 1 i 2) per tal d'avaluar-ne la influència en els processos d'adsorció/desorció de les AgNP. Els sòls estudiats provenien de les províncies de Barcelona i Girona: sòls 1 i 2 (Vallcebre), sòl 3 (Castellbisbal), sòl 4 (Gavà) i sòl 5 (la Tallada d'Empordà).

TAULA 1. Propietats fisicoquímiques dels sòls estudiats

	pH (en H_2O)	Humitat (%)	MO (%) ^a	CIC ($\text{meq} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) ^b	CE ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ^c	Distribució de partícula (mm)
Sòl 1	8,0	13,3	6,5	20,1	105,1	1-0,5
Sòl 2	7,4	13,05	5	18,9	2460	< 0,125
Sòl 3	7,6	9,3	5,7	6,5	276,5	0,25-0,125
Sòl 4	7,4	3,7	6,1	7	427,3	< 0,125
Sòl 5	7,1	0,5	1,8	5,3	87,3	< 0,125

^a MO: contingut de matèria orgànica.

^b CIC: capacitat d'intercanvi catiònic.

^c CE: conductivitat elèctrica.

Com es pot veure a la taula 1, la conductivitat elèctrica del sòl 2 és més alta que la de la resta de sòls estudiats. Aquest fet podria estar relacionat amb el contingut considerable de guix (carbonat) d'aquest sòl respecte dels altres. La mineralogia del sòl, determinada per difracció de raigs X, també ens indica que les argiles que contenen els sòls 1 i 2 són principalment del grup de l'esmeclita, amb subordinacions de caolinita, mentre que la resta de sòls presenten diferents combinacions d'argiles: el sòl 3, il·lita-caolinita, i els sòls 4 i 5, clorit-il·lita (vegeu la taula 2). Aquestes diferències en la composició mineralògica són les responsables de les diferències en la capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) dels sòls, ja que l'esmeclita pura pre-

TAULA 2. Composició mineral dels sòls estudiats obtinguda a partir de l'anàlisi per difracció de raigs X

	Sòl 1	Sòl 2	Sòl 3	Sòl 4	Sòl 5
Albita	-	-	-	-	++
Calcita	+	+++	+++	+++	++
Clorit	-	-	-	+	++
Dolomita	+++	+	+	++	+
Feldespat	-	-	+	-	-
Guix	-	+++	-	-	-
Hematites	+	+	+	-	-
Il·lita	-	-	+	+	++
Caolinita	+	+	+	-	-
Quars	+++	++	+++	+++	+++
Esmectita	+	+	-	-	-
Sanidina	-	-	-	++	++

--: absent; +: traça; ++: minoritari; +++: majoritari.

senta una CIC de 80 a 150 mEq · 100 g⁻¹; la il·lita i el clorit, de 10 a 40 mEq · 100 g⁻¹, i la caolinita, de 3 a 15 mEq · 100 g⁻¹. La distribució de mida de partícula també presenta diferències destacables entre els sòls 1 i 3, ja que contenen més quantitat de partícules grans respecte dels sòls 2, 4 i 5. Finalment, el pH de tots els sòls estudiats és lleugerament bàsic i el contingut de matèria orgànica és d'entre el 5 % i el 6 %, excepte en el sòl 5 (1,8 %) (vegeu la taula 1).

Experiments d'adsorció en discontinu

En aquest estudi, s'han realitzat els experiments d'adsorció en discontinu per investigar la interacció de les AgNP amb el sòl en condicions controlades de laboratori. Per a dur a terme aquests experiments, s'han posat en contacte 0,5 g de sòl amb 20 mL d'una suspensió de AgNP de concentració 1 mg · L⁻¹ o 10 mg · L⁻¹ i s'han sotmès a agitació rotatòria (35 rpm). Passat el temps específic de contacte (10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h o 4 h), les mostres per duplicat s'han retirat de l'agitació i s'han centrifugat (3 500 rpm, 8 min). Finalment, s'ha transvasat el sobrenedant de cada mostra a un tub de poliestirè i s'han conservat una nit a la nevera (4 °C) fins a fer-ne l'anàlisi per ICP-OES. D'altra banda, els sòls que contenen les AgNP adsorbides s'han assecat a l'estufa a 60 °C durant una nit.

Prèviament a l'anàlisi de les mostres per ICP-OES, aquestes s'han sonicat durant 5 min per a trencar possibles agregats, s'han agitat durant 1 min i s'han filtrat amb filtres de 0,45 µm d'acetat de cel·lulosa (Whatman, Panreac, Barcelona, Espanya) per a eliminar les partícules en suspensió.

Estudis de desorció

Per a investigar el possible alliberament de les AgNP del sòl, s'ha dut a terme un test de lixiviació anomenat *DIN 38414-S4* [34], que dona informació sobre la mobilitat dels metalls [21, 35].

Amb aquest objectiu, s'han utilitzat els sòls que contenen quantitats conegudes de AgNP vint-i-un dies després dels experiments d'adsorció en discontinu. Als 0,5 g de sòl contaminat amb AgNP s'han afegit 5 mL d'aigua ultrapura i la barreja s'ha sotmès a agitació rotatòria (35 rpm) durant 24 h a temperatura ambient (22 °C). Passades 24 h, les mostres s'han centrifugat (3 500 rpm, 8 min) i el sobrenedant de cada mostra s'ha transvasat a un altre tub de poliestirè, que s'ha conservat a la nevera a 4 °C durant una nit fins a fer-ne l'anàlisi per ICP-OES.

Prèviament a l'anàlisi de les mostres per ICP-OES, aquestes s'han sonicat durant 5 min per a trencar possibles agregats, s'han agitat durant 1 min i s'han filtrat amb filtres de 0,45 µm d'acetat de cel·lulosa (Whatman, Panreac, Barcelona, Espanya). L'anàlisi per ICP-OES ens ha permès determinar el contingut total de plata en les mostres. Finalment, les mostres s'han diluït a una concentració adient, en aquest cas aproximadament a 1 ng · mL⁻¹, per a poder dur a terme l'anàlisi per SP-ICP-MS.

Separació AgNP/Ag(I) mitjançant CPE

Com s'ha explicat en la introducció, una vegada que es troben en el sòl, les AgNP poden patir una sèrie de transformacions degut a les interaccions que pateixen amb els seus components. Entre les transformacions possibles hi ha la dissolució als seus àtoms constituents, que provoca la coexistència de les AgNP amb la Ag(I) en el medi. Aquest fet implica l'ús de metodologies analítiques que permetin la separació de les dues espècies del mateix metall per a facilitar-ne la caracterització i la detecció. En aquest treball, s'ha utilitzat la me-

metodologia CPE per a separar i preconcentrar les AgNP en lixiviat de sòls que contenen barreges de AgNP/Ag(I).

Per a dur a terme aquest experiment, s'ha utilitzat un sòl (sòl 3) que feia vuit setmanes que s'havia sotmès a un procediment d'adsorció en discontinu (vegeu el procediment a l'apartat «Experiments d'adsorció en discontinu») i que estava contaminat amb AgNP-citrat de 60 nm de diàmetre. En aquest sòl contaminat, s'ha aplicat el test de lixiviació DIN 38414-S4. En aquest cas, la quantitat d'aigua ultrapura que s'ha afegit als 0,5 g de sòl contaminat amb AgNP ha estat de 15 mL per tal de tenir prou quantitat de mostra per a dur a terme la CPE. El procediment seguit per a efectuar el test de lixiviació DIN 38414-S4 ha estat el mateix que el descrit en l'apartat anterior («Estudis de desorció»), però l'extracte resultant no s'ha filtrat. En lloc de filtrar les mostres, aquestes s'han centrifugat en unes condicions adequades (3 500 rpm, 12 min) per a poder pipetejar una quantitat de sobrenedant que contingui partícules inferiors a 0,2 µm [36].

Seguidament, s'ha dut a terme la CPE amb l'extracte aquós resultant del test de lixiviació [37]. Per a això, s'han posat en un tub de centrifugadora 9,5 mL de mostra aquosa i s'ha ajustat a pH 3,7 amb àcid nítric 0,05 M. Després, s'han afegit a la mostra 0,1 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (1 M) i 0,2 mL d'una solució de tensioactiu Triton™ X-114 (5 %). Una vegada afegits tots els reactius necessaris a la mostra, aquesta s'ha agitat vigorosament i s'ha posat a incubar a 40 °C durant 30 min. Passat aquest temps, s'ha centrifugat la mostra (2 000 rpm, 5 min) i s'ha posat al congelador durant 10 min per a afavorir la separació de fases. Al cap de 10 min, s'ha decantat el sobrenedant i l'extracte resultant s'ha diluït a 9,5 mL amb una solució de glicerol a l'1 % per a poder-lo analitzar per ICP-OES i determinar la quantitat total de plata que contenia la mostra. Per a l'anàlisi per ICP-OES, s'han sotmès a sonicació les mostres 5 min per a desfer els possibles agregats i s'han analitzat tant els lixiviats del sòl com els extractes de la CPE. Finalment, totes les mostres (lixiviats del sòl i extractes de la CPE) s'han diluït a una concentració adequada per a dur a terme l'anàlisi per SP-ICP-MS (aproximadament, 0,4 ng · mL⁻¹).

Instrumentació

Per a conèixer el contingut total de plata en els sobrenedants obtinguts en els experiments d'adsorció en discontinu, en els

lixiviats dels sòls resultants dels estudis de desorció i en els extractes obtinguts en la CPE s'ha usat un ICP-OES Agilent 5100 Vertical Dual View (Agilent Technologies, Tòquio, Japó). La longitud d'ona seleccionada per a les anàlisis de les mostres ha estat 328,068 nm.

D'altra banda, per a determinar la presència de nanopartícules en els lixiviats de sòl contaminats i comprovar que en els extractes de la CPE no hi ha pràcticament Ag(I), s'ha emprat un ICP-MS Agilent 7500C (Agilent Technologies, Tòquio, Japó). Els paràmetres instrumentals han estat els següents: temps d'adquisició de 10 ms, temps de lectura de 60 s i ió monitoritzat ¹⁰⁷Ag. Els resultats i les representacions gràfiques s'han obtingut a partir del full de càlcul d'Excel (Microsoft Office). Els càlculs de la mida de partícula i de la concentració (en massa i nombre de partícules) s'han dut a terme seguint el procediment descrit per Torrent *et al.* [37].

Resultats i discussió

Adsorció de les AgNP en diferents sòls: estudis cinètics

Primerament, s'ha avaluat si les propietats fisicoquímiques del sòl afecten l'adsorció de les AgNP al sòl. L'estudi s'ha dut a terme amb AgNP-PVP de 75 nm de mida amb els diferents sòls descrits anteriorment (vegeu l'apartat «Sòls estudiats»). En la figura 1, es pot observar que el percentatge d'adsorció obtingut pels diferents sòls testats després de 4 hores d'agitació rotatòria són superiors al 80 %. El sòl 2 és el que presenta una cinètica d'adsorció més ràpida, ja que pràcticament el 100 % de les nanopartícules s'ha adsorbit en menys de 10 min. En canvi, el sòl 5 és el que presenta una adsorció més baixa (≈ 85 %) passades 4 hores d'agitació rotatòria.

Aquestes diferències en l'adsorció de les AgNP en els diferents sòls estudiats poden ser degudes a la conductivitat elèctrica i a la capacitat d'intercanvi catiònic, perquè el sòl 2, que és el que presenta una cinètica d'adsorció més alta, és un dels sòls que té els valors més elevats d'aquests paràmetres. En canvi, el sòl 5, que és el que té una adsorció més baixa, és el que presenta una conductivitat elèctrica i una capacitat d'intercanvi catiònic més baixes. Aquest fet coincideix amb diversos treballs que indiquen que l'augment d'adsorció de les AgNP en el sòl està relacionat amb l'increment de la força iònica [7].

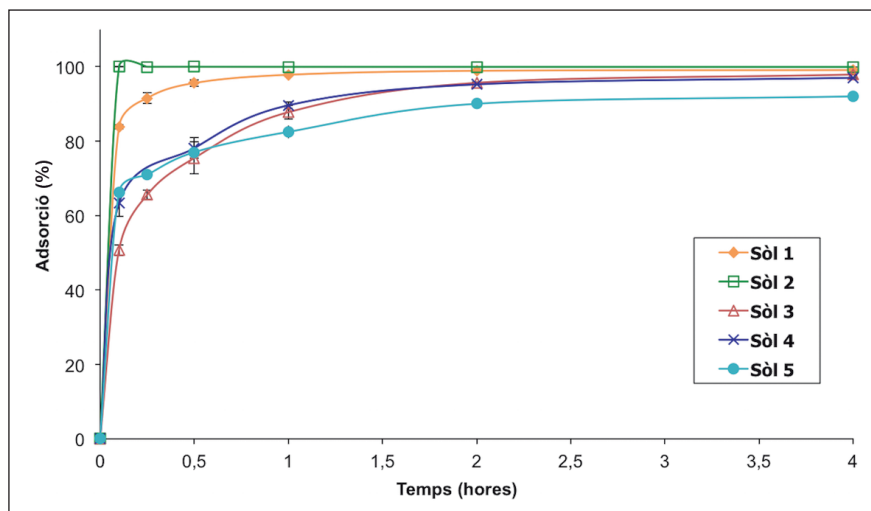


FIGURA 1. Percentatge d'adsorció de les AgNP-PVP de 75 nm ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) en sòls amb diferents propietats fisicoquímiques.

Efecte del recobriment en la cinètica d'adsorció de les AgNP en els sòls

El recobriment és un dels principals responsables de la mobilitat i del transport de les nanopartícules en els sòls, degut al fet que afecta la càrrega superficial de la partícula, que és la que governa les interaccions d'atracció/repulsió amb els components del medi [11, 38, 39]. En aquest treball s'han estudiat tres recobriments (citrats, PVP i PEG) que difereixen en el seu potencial Z, el qual està relacionat amb la càrrega superficial. Addicionalment, també s'han comparat les cinètiques d'adsorció de les AgNP amb la Ag(I) (afegida com a AgNO_3). El sòl escollit per a dur a terme aquests experiments ha estat el

sòl 3, perquè, com s'ha vist anteriorment, és el que presenta una cinètica d'adsorció de les nanopartícules intermèdia. Els resultats han mostrat que la plata iònica és adsorbida més ràpidament que les nanopartícules (vegeu la figura 2). Aquesta elevada capacitat dels sòls per a adsorbir la Ag(I) pot ser deguda a la presència de grups tiol o a les partícules col·loïdals [7]. Pel que fa a les nanopartícules, les AgNP-citrats són les que han mostrat una adsorció més lenta respecte de les AgNP-PVP i les AgNP-PEG. Aquesta diferència de comportament en els processos d'adsorció en el sòl es deu possiblement al potencial Z, que és la càrrega superficial en la doble capa elèctrica i és un indicador de l'estabilitat de les partícules. Com més negatiu és el potencial Z, més estables es troben les

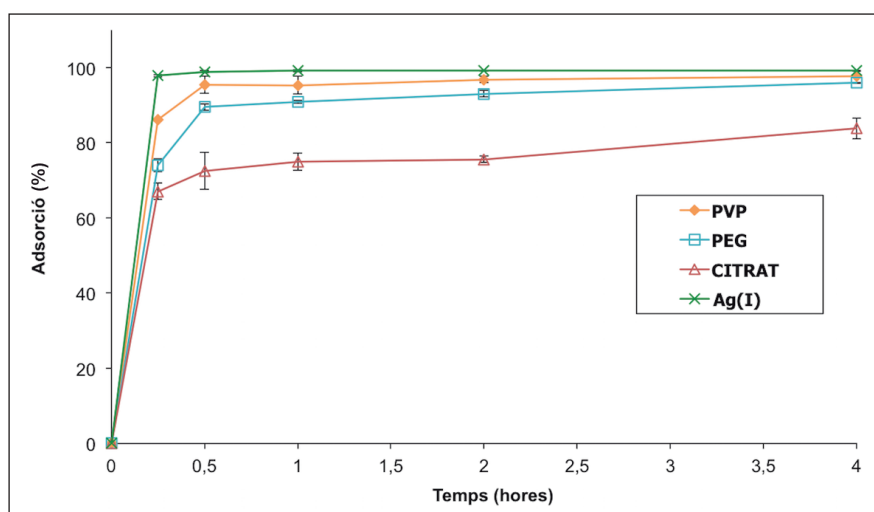


FIGURA 2. Percentatge d'adsorció de les AgNP amb diferents recobriments ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) en el sòl 3.

partícules en la suspensió. Per tant, les AgNP-citrat han estat adsorbides més lentament pel sòl, possiblement perquè són més estables i perquè la seva tendència d'agregació és baixa degut a l'elevada repulsió amb les superfícies del sòl carregades negativament en comparació amb les altres nanopartícules estudiades [15, 40, 41].

Efecte de la mida en l'adsorció de les AgNP en els sòls

L'efecte de la mida de les partícules en els processos d'adsorció en els sòls també s'ha avaluat en aquest treball. Les mides estudiades han estat 40 nm, 100 nm i 200 nm (AgNP-citrat). Passades 4 hores d'agitació rotatòria, les nanopartícules de mida més gran (200 nm) han estat més retingudes que les més petites (40 nm) (valors no mostrats). Això pot ser degut al fet que, en treballar a la mateixa concentració en massa, el nombre de partícules presents en la suspensió de nanopartícules de plata de 200 nm és més petit que el nombre de partícules presents en una suspensió de partícules de 40 nm. Per tant, en la suspensió de AgNP-citrat de 40 nm hi ha més partícules per adsorbir que en les suspensions de nanopartícules més grans (100 nm i 200 nm).

Desorció de les AgNP adsorbides en la superfície del sòl

Per a estudiar la mobilitat de les AgNP tres setmanes després de quedar adsorbides en el sòl (sòl 3) mitjançant els experiments d'adsorció en discontinu, els sòls s'han sotmès al test de lixiviació DIN 38414-S4. Els valors de recuperació que s'han obtingut per a totes les AgNP estudiades són inferiors al 4,6 %, la qual cosa indica que les nanopartícules són fortament retingudes pel sòl i, com a conseqüència, que la seva mobilitat en aquest compartiment del medi és baixa (vegeu la taula 3). També s'ha observat que el recobriment té un efecte en el procés de desorció de les AgNP del sòl, perquè les AgNP-PVP són menys desorbides que les AgNP-citrat i les AgNP-PEG. A més a més, la recuperació de la Ag(I) ha estat baixa (0,4 %). Finalment, la mida de les partícules de plata també n'afecta la desorció del sòl, ja que les AgNP-PVP de 75 nm i les AgNP-citrat de 40 nm han estat més desorbides que les nanopartícules més grans.

TAULA 3. Lixiviació en el DIN 38414-S4 del sòl 3 després de l'adsorció de les AgNP

AgNP	Inicial (µg Ag)	Sobrenedant (µg Ag) ^a	Lixiviat (µg Ag) ^a	Recuperació (%) ^a
PVP 75 nm	19,7	0,6 (0,1)	0,16 (0,02)	0,8 (0,1)
PVP 100 nm	20,0	0,4 (0,2)	0,08 (0,02)	0,4 (0,1)
PEG 100 nm	18,6	1,1 (0,5)	0,21 (0,02)	1,2 (0,2)
Citrat 40 nm	20,3	9,8	0,5	4,6
Citrat 100 nm	20,2	5 (2)	0,165 (0,003)	1,1 (0,1)
Citrat 200 nm	20,3	1,6 (0,5)	0,14 (0,03)	0,8 (0,2)
Ag(I)	20,6	0,160 (0,008)	0,09 (0,01)	0,4 (0,1)

^a Mitjana, n = 2 (DE), excepte per a les nanopartícules de 40 nm amb superfície de citrat (n = 1).

SP-ICP-MS dels lixiviatos del sòl per a determinar la presència de AgNP

En els sòls, les nanopartícules poden patir una sèrie de transformacions degut a les interaccions amb els seus components. Aquestes transformacions poden donar lloc a canvis en la seva forma i afectar-ne el comportament en el medi [9]. Amb l'objectiu de determinar si les AgNP estudiades mantenen la seva nanofорма després d'estar tres setmanes en contacte amb el sòl (sòl 3), s'ha dut a terme l'anàlisi dels lixiviatos aquosos del sòl amb SP-ICP-MS. Segons els fonaments de la tècnica analítica SP-ICP-MS, la Ag(I) genera un senyal continu i estable, ja que la distribució del metall en la solució és homogènia. En canvi, quan hi ha presència de AgNP a la mostra, s'observen una sèrie de pics per sobre de la línia base. Cada pic que apareix per sobre de la línia base representa una nanopartícula. Addicionalment, la representació en forma d'histogrames ens permet confirmar la presència de AgNP o bé de Ag(I) o d'ambdues formes químiques del metall. La presència de les dues formes químiques de la plata produeix en l'histograma dues distribucions: la primera correspon a la Ag(I) i la segona correspon a les AgNP [30, 42]. Com es pot veure a la figura 3, la mida de la nanopartícula afecta el procés d'adsorció/desorció, perquè es veuen certes diferències entre el gràfic que representa el temps *versus* la intensitat del senyal de les AgNP-citrat de 40 nm (A, B) i el de les AgNP-citrat de 100 nm (C, D). En el primer es pot veure clarament que la línia base es troba alta (aproximadament, 100 comptes) i el senyal de fons és continu, la qual cosa indica la presència de plata en solució. En canvi, en el segon s'observa la presència de nanopartícules, ja que hi ha molts pics per sobre de la línia base. Això

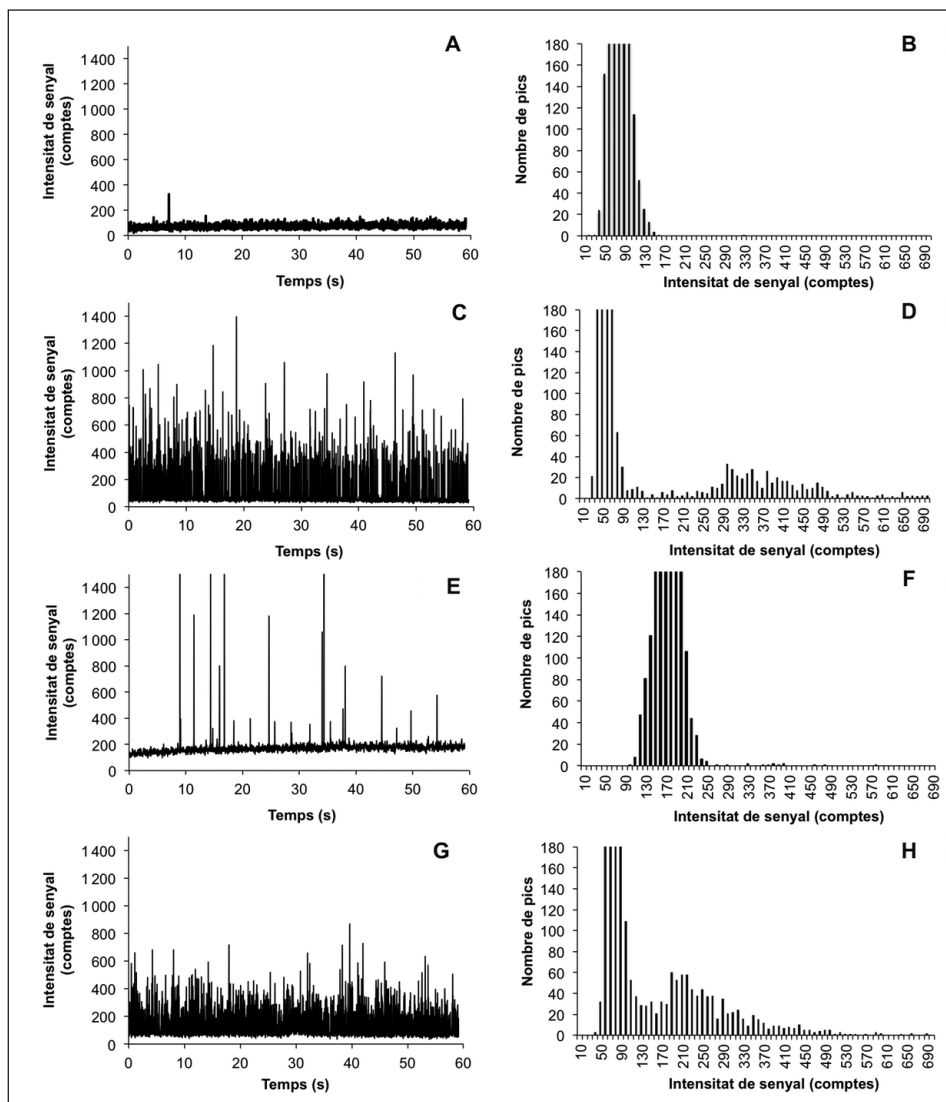


FIGURA 3. Representacions de la intensitat de senyal *versus* el temps i histogrames de l'anàlisi per SP-ICP-MS dels llixiviats dels sòls contaminats amb AgNP-citrat de 40 nm (A, B), AgNP-citrat de 100 nm (C, D), AgNP-PEG de 100 nm (E, F) i AgNP-PVP de 100 nm (G, H).

ens fa pensar que les AgNP més petites són més propenses a dissoldre's que les nanopartícules de mida més gran. Alguns treballs indiquen que les nanopartícules més petites són més susceptibles de patir processos de dissolució degut a la gran fracció d'àtoms que es troben a la superfície o bé als baixos potencials redox que presenten [9]. El recobriments de les nanopartícules també afecta el procés d'adsorció/desorció del sòl, ja que l'histograma obtingut de les AgNP-PEG (figura 3, F) només mostra una distribució corresponent a la presència de Ag(I), mentre que les AgNP-PVP i les AgNP-citrat (figura 3, D i H) mostren dues distribucions, una que correspon a la Ag(I) i l'altra que correspon a les AgNP. Per tant, les AgNP-PEG són més susceptibles de dissoldre's en comparació amb la resta de

nanopartícules de plata estudiades i, per tant, són menys estables en el medi que les nanopartícules recobertes amb PVP o estabilitzades en medi citrat.

Aplicació de la CPE en llixiviats de sòl que contenen barreges (Ag(I)/AgNP)

En les anàlisis mitjançant SP-ICP-MS, la coexistència de nanopartícules metàl·liques amb el metall homòleg en solució dificulta la separació del senyal corresponent a les AgNP i a la Ag(I), la qual cosa porta a conclusions errònies en els resultats de les anàlisis. Un exemple seria l'histograma de les AgNP-PVP de 100 nm (figura 3, H). Per aquest motiu, és necessari utilit-

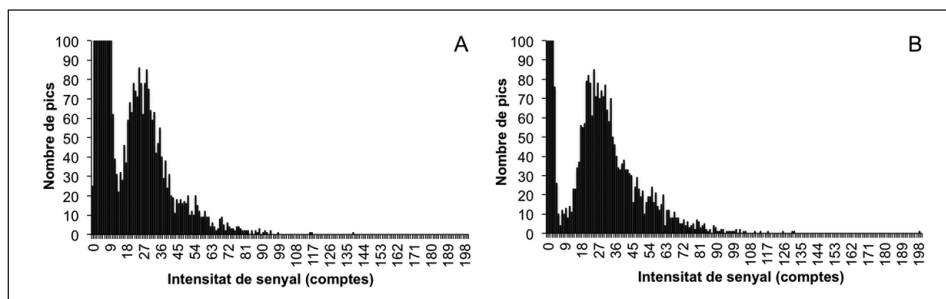


FIGURA 4. Histogrames d'un llixiviats de sòl contaminat amb AgNP-citrat de 60 nm abans de l'aplicació de la CPE (A) i després de l'aplicació de la CPE (B).

zar metodologies de separació i preconcentració, que ens permetin separar les AgNP de la Ag(I). En aquest treball, s'ha provat d'aplicar la CPE com a metodologia de separació de les AgNP de la Ag(I) per a facilitar la distinció del senyal corresponent a les nanopartícules respecte del mateix metall en solució. En la figura 4 es poden observar dos histogrames. Un s'ha obtingut a partir de l'anàlisi del llixiviats del sòl contaminat amb AgNP (citrat, 60 nm, 8 setmanes), en què es pot observar que les dues distribucions de la Ag(I) i les AgNP estan superposades. L'altre histograma resulta de l'anàlisi de l'extracte de la CPE del llixiviats del sòl contaminat amb AgNP (citrat, 60 nm, 8 setmanes) i mostra que la plata iònica present en el llixiviats aquós és pràcticament eliminada després d'aplicar-li el tractament de mostra per CPE. Conseqüentment, la discriminació de la plata iònica de les partícules és més senzilla, la qual cosa probablement contribueix a una determinació més acurada de la concentració en nombre de partícules i en massa (vegeu la taula 4). Per a verificar l'efectivitat d'aquesta metodologia, caldria fer alguns experiments addicionals.

TAULA 4. Mida de partícula, concentració en nombre de partícules de plata i concentració en massa en un llixiviats de sòl contaminat amb AgNP abans i després de l'aplicació de la CPE

	Abans de la CPE	Després de la CPE
Mida de partícula (nm)	46	48
Concentració en nombre de partícules (partícula · L ⁻¹)	2,02 · 10 ⁸	2,77 · 10 ⁸
Concentració en massa (ng · L ⁻¹)	127	199

Conclusions

Els estudis efectuats han mostrat que les nanopartícules de plata són retingudes ràpidament i fortament pels sòls. Els fac-

tors principals que afecten aquest procés són les característiques fisicoquímiques dels sòls i les propietats de les nanopartícules. Els resultats indiquen que la capacitat d'intercanvi catiònic i la conductivitat elèctrica són les característiques principals que afecten els processos d'adsorció de les nanopartícules en els sòls. D'altra banda, s'ha observat que la càrrega superficial de les AgNP també n'afecta la retenció en els sòls, ja que les de càrrega més negativa (AgNP-citrat) són retingudes més lentament que les de càrrega més positiva (AgNP-PVP). També s'ha vist que la mida influeix en les interaccions sòl-partícula, perquè les AgNP més grans (200 nm) són més adsorbides que les més petites (40 nm).

Adicionalment, aquests contaminants emergents, eluïts després d'estar tres setmanes en contacte amb el sòl i sota condicions de laboratori, mantenen la seva nanoforma, excepte les que es troben recobertes amb polietilenglicol, que han sofert un procés de dissolució. Finalment, la CPE en combinació amb l'SP-ICP-MS pot ser una bona eina analítica en mostres que continguin barreges de AgNP i Ag(I) per tal de quantificar i caracteritzar de manera més acurada les AgNP presents en els llixiviats de sòl que contenen aquestes barreges.

Agraïments

Aquest treball ha estat finançat pel Ministeri d'Economia i Competitivitat a través dels projectes CGL2013-48802-C3-2-R (Programa 2014) i CTQ2015-68094-C2-1-R (Programa 2015). Laura Torrent agraeix també la beca predoctoral FPI del Ministeri de Ciència i Innovació (ref. BES-2014-070625) i la beca de mobilitat associada a les beques FPI (ref. EE-BB-I-17-12391) per a realitzar l'estada de recerca a la Universitat de Saragossa.

Referències

- [1] KRYSZEK, P.; ULRICH, A.; GARCIA, C. C.; MANOHAR, S.; RITSEMA, R. «Application of plasma spectrometry for the analysis of engineered nanoparticles in suspensions and products». *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26 (2011), p. 1701.
- [2] SAJID, M.; ILYAS, M.; BASHEER, C.; TARIQ, M.; DAUD, M.; BAIG, N.; SHEHZAD, F. «Impact of nanoparticles on human and environment: review of toxicity factors, exposures, control strategies, and future prospects». *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22 (2015), p. 4122.
- [3] PULIT-PROCIAK, J.; BANACH, M. «Silver nanoparticles: a material of the future...?». *Open Chem.*, vol. 14 (2016), p. 76.
- [4] PACHAPUR, V. L.; LARIOS, A. D.; CLEDÓN, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. «Behavior and characterization of titanium dioxide and silver nanoparticles in soils». *Sci. Total Environ.*, vol. 563 (2016), p. 933.
- [5] BLASER, S. A.; SCHERINGER, M.; MACLEOD, M.; HUNGERBÜHLER, K. «Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles». *Sci. Total Environ.*, vol. 390 (2008), p. 396.
- [6] SCHAUMANN, G. E.; PHILIPPE, A.; BUNDSCHUH, M.; METREVELI, G.; KLITZKE, S.; RAKCHEEV, D.; GRÜN, A.; KUMAHOR, S. K.; KÜHN, M.; BAUMANN, T.; LANG, F.; MANZ, W.; SCHULZ, R.; VOGEL, H. J. «Understanding the fate and biological effects of Ag- and TiO₂-nanoparticles in the environment: the quest for advanced analytics and interdisciplinary concepts». *Sci. Total Environ.*, vol. 535 (2015), p. 3.
- [7] ANJUM, N. A.; GILL, S. S.; DUARTE, A. C.; PEREIRA, E.; AHMAD, I. «Silver nanoparticles in soil-plant systems». *J. Nanopart. Res.*, vol. 15 (2013), p. 1896.
- [8] RUI, M.; MA, C.; TANG, X.; YANG, J.; JIANG, F.; PAN, Y.; XIANG, Z.; HAO, Y.; RUI, Y.; CAO, W.; XING, B. «Phytotoxicity of silver nanoparticles to peanut (*Arachis hypogaea* L.): physiological responses and food safety». *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5 (2017), p. 6557.
- [9] DWIVEDI, A. D.; DUBEY, S. P.; SILLANPÄÄ, M.; KWON, Y. N.; LEE, C.; VARMA, R. S. «Fate of engineered nanoparticles: implications in the environment». *Coord. Chem. Rev.*, vol. 287 (2015), p. 64.
- [10] DARLINGTON, T. K.; NEIGH, A. M.; SPENCER, M. T.; NGUYEN, O. T.; OLDENBURG, S. J. «Nanoparticle characteristics affecting environmental fate and transport through soil». *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 28 (2009), p. 1191.
- [11] TOURINHO, P. S.; GESTEL, C. A. M. van; LOFTS, S.; SVENDSEN, C.; SOARES, A. M. V. M.; LOUREIRO, S. «Metal-based nanoparticles in soil: fate, behavior, and effects on soil invertebrates». *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 31 (2012), p. 1679.
- [12] PERALTA-VIDEA, J. R.; ZHAO, L.; LOPEZ-MORENO, M. L.; ROSA, G. de la; HONG, J.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. «Nanomaterials and the environment: a review for the biennium 2008-2010». *J. Hazard. Mater.*, vol. 186 (2011), p. 1.
- [13] LEVARD, C.; HOTZE, E. M.; LOWRY, G. V.; BROWN, G. E. «Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity». *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46 (2012), p. 6900.
- [14] PLASSARD, F.; WINIARSKI, T.; PETIT-RAMEL, M. «Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies». *J. Contam. Hydrol.*, vol. 42 (2000), p. 99.
- [15] HOPPE, M.; MIKUTTA, R.; UTERMANN, J.; DUUNISVELD, W.; KAUFHOLD, S.; STANGE, C. F.; GUGGENBERGER, G. «Remobilization of sterically stabilized silver nanoparticles from farmland soils determined by column leaching». *Eur. J. Soil Sci.*, vol. 66 (2015), p. 898.
- [16] CORNELIS, G. «Fate descriptors for engineered nanoparticles: the good, the bad, and the ugly». *Environ. Sci. Nano*, vol. 2 (2015), p. 19.
- [17] PRAETORIOUS, A.; TUFENKJI, N.; GOSS, K. U.; SCHERINGER, M.; KAMMER, F. von der; ELIMELECH, M. «The road to nowhere: equilibrium partition coefficients for nanoparticles». *Environ. Sci. Nano*, vol. 1 (2014), p. 317.
- [18] WISE, D. L.; TRANTOLO, D. J.; CICHON, E. J.; INYANG, H. I.; STOTTMEISTER, U. (ed.). *Remediation engineering of contaminated soils* [en línia]. Nova York: CRC Press, 2000, cap. 2, p. 63-83. <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781482289930>> [Consulta: 9 abril 2018].
- [19] TREUMANN, S.; TORKZABAN, S.; BRADFORD, S. A.; VISALAKSHAN, R. M.; PAGE, D. «An explanation for differences in the process of colloid adsorption in batch and column studies». *J. Contam. Hydrol.*, vol. 164 (2014), p. 219.
- [20] COUTRIS, C.; JONER, E. J.; OUGHTON, D. H. «Aging and soil organic matter content affect the fate of silver nanoparticle in soil». *Sci. Total Environ.*, vol. 420 (2012), p. 327.
- [21] RAURET, G. «Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment». *Talanta*, vol. 46 (1998), p. 449.
- [22] HEASMAN, L.; SLOOT, H. A. van der; QUEVAUVILLER, Ph. (ed.) *Harmonization of leaching/extraction tests* [en línia]. Amsterdam: Elsevier, 1997, cap. 1, p. 1-13. <<https://www.elsevier.com/books/harmonization-of-leaching-extraction-tests/heasman/978-0-444-82808-8>> [Consulta: 9 abril 2018].

- [23] HOPPE, M.; MIKUTTA, R.; UTERMANN, J.; DUJNISVELD, W.; GUGGENBERGER, G. «Retention of sterically and electrosterically stabilized silver nanoparticles in soils». *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48 (2014), p. 12628.
- [24] BRAUN, A.; KLUMPP, E.; AZZAM, R.; NEUKUM, C. «Transport and deposition of stabilized engineered silver nanoparticles in water saturated loamy sand and silty loam». *Sci. Total Environ.*, vol. 535 (2015), p. 102.
- [25] CORNELIS, G.; KIRBY, J. K.; BEAK, D.; CHITTLEBOROUGH, D.; McLAUGHLIN, M. J. «A method for determining the partitioning of manufactured silver and cerium oxide nanoparticles in soil environments». *Environ. Chem.*, vol. 7 (2010), p. 298.
- [26] CORNELIS, G.; PANG, L.; DOOLETTE, C.; KIRBY, J. K.; McLAUGHLIN, M. J. «Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils». *Sci. Total Environ.*, vol. 463 (2013), p. 120.
- [27] TORRENT, L.; IGLESIAS, M.; HIDALGO, M.; MARGUÍ, E. «Analytical capabilities of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for silver nanoparticles determination in soil adsorption studies». *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 126 (2016), p. 71.
- [28] KOOPMANS, G. F.; HIEMSTRA, T.; REGELINK, I. C.; MOLLEMAN, B.; COMANS, R. N. J. «Asymmetric flow field-flow fractionation of manufactured silver nanoparticles spiked into soil solution». *J. Chromatogr. A*, vol. 1392 (2015), p. 100.
- [29] LABORDA, F.; BOLEA, E.; CEPRIÀ, G.; GÓMEZ, M. T.; JIMÉNEZ, M. S.; PÉREZ-ARANTEGUI, J.; CASTILLO, J. R. «Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: a review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples». *Anal. Chim. Acta*, vol. 904 (2016), p. 10.
- [30] LABORDA, F.; JIMÉNEZ-LAMANA, J.; BOLEA, E.; CASTILLO, J. R. «Selective identification, characterization and determination of dissolved silver (I) and silver nanoparticles based on single particle detection by inductively coupled plasma mass spectrometry». *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26 (2011), p. 1362.
- [31] TORRENT, L.; IGLESIAS, M.; HIDALGO, M.; MARGUÍ, E. «Determination of silver nanoparticles in complex aqueous matrices by total reflection X-ray fluorescence spectrometry combined with cloud point extraction». *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 33 (2018), p. 383.
- [32] LI, L.; HARTMANN, G.; DÖBLINGER, M.; SCHUSTER, M. «Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in Germany». *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47 (2013), p. 7317.
- [33] LABORDA, F.; JIMÉNEZ-LAMANA, J.; BOLEA, E.; CASTILLO, J. R. «Critical considerations for the determination of nanoparticle number concentrations, size and number size distributions by single particle ICP-MS». *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 28 (2013), p. 1220.
- [34] INSTITUT ALEMANY DE NORMALITZACIÓ. Norma DIN 38414-S4: *German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; group S (sludge and sediments); determination of leachability by water (S4)*. Berlín: Deutsches Institut für Normung E. V. (DIN), 1984.
- [35] KOSSON, D. S.; SLOOT, H. A. van der; EIGHMY, T. T. «An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues». *J. Hazard. Mater.*, vol. 47 (1996), p. 43.
- [36] BOLEA, E.; LABORDA, F.; CASTILLO, J. R. «Metal associations to microparticles, nanocolloids and macromolecules in compost leachates: size characterization by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS». *Anal. Chim. Acta*, vol. 661 (2010), p. 206.
- [37] TORRENT, L.; LABORDA, F.; IGLESIAS, M.; MARGUÍ, E.; HIDALGO, M. «Combinación de la extracción en punto de nube con TXRF y SP-ICPMS para la determinación de nanopartículas de plata en muestras acuosas». *Actualidad Analítica*, vol. 61 (2018), p. 25.
- [38] CHRISTIAN, P.; KAMMER, F. von der; BAALOUSHA, M.; HOFMANN, Th. «Nanoparticle: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media». *Ecotoxicology*, vol. 17 (2008), p. 326.
- [39] SCHULTZ, C.; POWELL, K.; CROSSLEY, A.; JURKSCHAT, K.; KILLE, P.; MORGAN, A. J.; READ, D.; TYNE, W.; LAHIVE, E.; SVENDSEN, C.; SPURGEON, D. J. «Analytical approaches to support current understanding of exposure, uptake and distributions of engineered nanoparticles by aquatic and terrestrial organisms». *Ecotoxicology*, vol. 24 (2015), p. 239.
- [40] NANO COMPOSIX. *Tech Note: zeta/pH curves and isoelectric point data for standard nanocomposix silver citrate and PVP nanoparticle dispersions* [en línia]. V. 1.0 (2012). <https://cdn.shopify.com/s/files/1/0257/8237/files/Tech_Note_-_Zeta_and_pH_Curves_for_nanoComposix_Citrate_and_PVP_Capped_Silver_Nanoparticles.pdf> [Consulta: 9 abril 2018].
- [41] PRATHNA, T. C.; CHANDRASEKARAN, N.; MUKHERJEE, A. «Studies on aggregation behaviour of silver nanoparticles in aqueous matrices: effect of surface functionalization and matrix composition». *Colloids and Surfaces A*, vol. 390 (2011), p. 216.
- [42] MITRANO, D. M.; LESHER, E. K.; BEDNAR, A.; MONSERUD, J.; HIGGINS, C. P.; RANVILLE, J. F. «Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry». *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 31 (2012), p. 115.



L. Torrent



M. Iglesias



F. Laborda



E. Marguí



M. Hidalgo

Laura Torrent és graduada en química per la Universitat de Girona (UdG) des de l'any 2013. Posteriorment, va cursar el Màster Interuniversitari en Tècniques Cromatogràfiques Aplicades (UdG, Universitat Rovira i Virgili i Universitat Jaume I). L'any 2015 va iniciar els estudis de doctorat a la UdG, sota la direcció de les doctores Mònica Iglesias i Eva Marguí. Actualment, es troba en el darrer any de doctorat.

Mònica Iglesias és professora agregada del Departament de Química de la Universitat de Girona i és membre del Grup de Recerca de Química Analítica i Ambiental. La seva recerca està centrada en el desenvolupament i l'aplicació de metodologies analítiques basades en tècniques d'espectroscòpia atòmica per a la determinació de metalls, metal·loides i nanopartícules metàl·liques, amb la finalitat d'avaluar-ne l'impacte en el medi ambient.

Francisco Laborda és catedràtic del Departament de Química Analítica de la Universitat de Saragossa (UNIZAR) i forma part del Grup d'Espectroscòpia Analítica i Sensors (GAES) d'aquesta universitat. Les seves línies d'investigació se centren en la nanometrologia analítica i el desenvolupament de mètodes per a la detecció, la caracterització i la quantificació de nanomaterials sintètics i naturals en mostres complexes.

Eva Marguí és professora agregada del Departament de Química de la Universitat de Girona i forma part del Grup de Recerca de Química Analítica i Ambiental de la mateixa universitat. Els seus interessos de recerca estan centrats en el desenvolupament de metodologies analítiques per a la determinació de metalls, metal·loides, nanopartícules metàl·liques i espècies inorgàniques en mostres ambientals, biològiques i industrials.

Manuela Hidalgo és catedràtica de química analítica a la Universitat de Girona i codirectora del Grup de Recerca de Química Analítica i Ambiental. Els seus interessos de recerca inclouen les metodologies de tractament de mostra, les tècniques cromatogràfiques, l'espectrometria atòmica (ICP, XRF) i el comportament de contaminants orgànics i inorgànics en el medi ambient.