

ISBN: 978-987-754-185-4



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE TUCUMÁN

naifQ

ASOCIACIÓN ARGENTINA DE
INVESTIGACIÓN EN FÍSICOQUÍMICA
Pensamiento Jurídico 2048

XXI CONGRESO ARGENTINO
DE FÍSICOQUÍMICA Y
QUÍMICA INORGÁNICA

LIBRO DE RESÚMENES



TUCUMÁN
ARGENTINA

XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica / Carlos Della Védova ... [et al.] ;
compilado por Aída Ben Altabef ; Mónica Mercedes Vergara ; Sonia B. Díaz ;
editado
por Aída Ben Altabef ; Mónica Mercedes Vergara ; Sonia B. Díaz. - 1a ed. - San Miguel
de Tucumán : Universidad Nacional de Tucumán. Facultad de Bioquímica Química
y
Farmacia, 2019.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-987-754-185-4

1. Química Inorgánica. 2. Nanotecnología. 3. Fotoquímica. I. Della Védova, Carlos
II. Ben Altabef, Aída, comp. III. Vergara, Mónica Mercedes, comp. IV. Díaz, Sonia
B., comp. V. Ben Altabef, Aída, ed. VI. Vergara, Mónica Mercedes, ed. VII. Díaz,
Sonia B., ed.
CDD 540.711

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUIMICA Y QUIMICA INORGÁNICA

14 al 17 de abril de 2019, Tucumán, Argentina.

Aída Ben Altabef ; Mónica Mercedes Vergara y Sonia B. Díaz (*Compiladores*)

ISBN: **978-987-754-185-4.**

XXI CAFQI



SPONSOR PLATINO



SPONSOR ORO



SPONSOR PLATA



AUSPICIAN



PROGRAMA XXI CAFQI 2019

<i>Horarios</i>	<i>Domingo 14</i>	<i>Lunes 15</i>			<i>Martes 16</i>	<i>Miércoles 17</i>							
09:30	ACREDITACIONES	CP2 Héctor Goicoechea			PREMIO GIORDANO		CP7 Silvia Ceré						
10:00-10:40		SP4 A.Thomas	SP5 M.Kurina Sanz	SP6 M. Mariscal	CP4 Claudio Cavasotto		SP13 G. Planes	SP14 E. Ferrer	SP15 A. Avila				
10:40-11:00		PO1/2	PO3/4	PO5/6	Café								
11:00-11:20	APERTURA CONGRESO HOMENAJE AAIFQ	Café			PO13/14	PO15/16	PO17/18						
11:20-12:00		ASAMBLEA AAIFQ			SP10 G.Zanini	SP11 F.Cardinal	SP12 B. Toselli	PO19/20	PO21/22	PO23/24			
12:00-12:20		CONFERENCIA AAIFQ Horacio Corti			PREMIOS SCHUMACHER-AYMONINO		EN HONORABLE LEGISLATURA DE TUCUMÁN: Charla: Carlos Della Vedova ACTO DE CLAUSURA, ENTREGA DE PREMIOS, Y LUNCH DE CIERRE						
12:20-12:40	Pósteres Impares FGHIJ				SOLUCIONES ANALÍTICAS								
12:40-13,00	ÁGAPE DE BIENVENIDA				Almuerzo (libre)								
13:00-13:20	CP1 Elena Pastor			CP3 Gilles Gregorie							CP5 Luiz F. Cappa de Oliveira		
13:20-14:40	SP1 V. Flexer	SP2 P. Albores	SP3 M. E. Lucca de Magariños	SP7 N.Ferreyra	SP8 G.Lagorio	SP9 R.Palacios					Pósteres Pares FGHIJ		
14:40-15:40	Café			CP6 José López Cascales									
15:40-16:20	SUPERTEC			PO7/8	PO9/10	PO11/12					Café		
16:20-16:40	Pósteres Impares ABCDE			Pósteres Pares ABCDE									
16:40-17:00													
17:00-18:00													



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

PREFACIO

Agradecemos a todos los participantes del XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, organizado por la Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica (AAIFQ). Es la segunda vez que este Congreso se lleva a cabo en la Cuna de la Independencia, San Miguel de Tucumán. La primera vez se realizó del 21 al 25 de Abril de 1997.

En esta ocasión se celebró el 40 Aniversario de la creación de la AAIFQ, cuya acta fundacional tiene fecha del 20 de Septiembre de 1978.

En esta oportunidad, el Congreso fue organizado por docentes investigadores de la Universidad Nacional de Tucumán e Institutos de doble dependencia CONICET- UNT. El evento convoca a todas las subdisciplinas asociadas a la Fisicoquímica y a la Química Inorgánica con el propósito de fomentar la discusión y difusión de trabajos originales en investigación vinculados con estas áreas, permitiendo de este modo la actualización del avance en el conocimiento de este campo de la ciencia. Además, contamos con la presencia de destacados científicos nacionales y del extranjero como participantes e invitados especiales.

Se inscribieron 330 participantes de diferentes Universidades e Institutos de Investigación de nuestro país. Se presentaron 9 conferencias plenarias, 15 conferencias semiplenarias, 29 comunicaciones orales y 316 trabajos en modalidad poster.

Nuestro más sincero agradecimiento a los conferencistas nacionales y extranjeros, a los investigadores, estudiantes de grado y posgrado por concurrir a este Congreso. También nuestro agradecimiento a todas las Instituciones participantes y empresas que aportaron fondos para que este Congreso pudiera realizarse.

Comité Organizador

San Miguel de Tucumán, Abril de 2019

COMITÉS CIENTÍFICO Y ORGANIZADOR





Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

Comité Científico

Presidente: Dr. Claudio Borsarelli

Dr. Gustavo Morales
Dra. Susana Criado
Dr. Néstor Eduardo Katz
Dra. Florencia Fagalde
Dra. Gabriela Lacconi
Dr. Omar Linarez Pérez
Dr. Marcelo Avena
Dra. Silvana Saidman
Dr. Daniel Flamini
Dr. Daniel Murgida
Dr. Mario Tagliazucchi
Dra. Sandra Signorella
Dr. Diego Moreno
Dra. Adriana Pajares
Dr. Daniel Enriz
Dra. Elena Brusau
Dra. Paulina Montaña
Dr. Carlos Della Védova
Dr. Mauricio Erben

Comité Organizador

Presidenta: Dra. Aida Ben Altabef

Vicepresidente: Dr. Eleuterio L. Arancibia

Secretarias: Dra. María Eugenia Tuttolomondo
Dra. Mónica M. Vergara

Tesoreros: Dra. Sonia B. Díaz
Dra. María Victoria Fiori Bimbi
Lic. Alejandro R. Cobos Picot

Vocales: Mag. Fanny Schabes
Mag. Lucrecia Medina Córdoba
Dra. Mónica B. Gramajo
Dra. M. M. Elsa Ferreyra

RESÚMENES CONFERENCIAS PLENARIAS





XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

Conferencia Plenaria AAIQF

TRANSPORTE DE MASA Y CARGA EN MESOPOROS: DE LOS FUNDAMENTOS A LA PRÁCTICA

Horacio R. Corti^{1,2}

¹Departamento de Física de la Materia Condensada and Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN-CONICET), Comisión Nacional de Energía Atómica.

²Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, hrcorti@tandar.cnea.gov.ar

Conferencia AAIQF

Los materiales nano/meso-particulados y nano/meso-porosos han despertado un enorme interés en Físicoquímica por sus particulares propiedades, como por ejemplo la ruptura de la electroneutralidad en soluciones nanoconfinadas,¹ o la posibilidad de estudiar el agua sobreenfriada en condiciones cercanas a su transición vítrea.² Además, están revolucionando varias áreas aplicadas de la ciencia de materiales, como los dispositivos electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía.

Discutiré aquí las principales propiedades de diversos tipos de materiales meso-porosos que nuestro grupo ha sintetizado y caracterizado^{3,4} y su utilización como parte de diversos dispositivos, tales como soportes de carbón para catalizadores en celdas de combustible PEM alimentadas con hidrógeno⁵ o con metanol⁶, electro- catalizadores mesoestructurados para oxidación de metanol,⁶ o como cátodos en baterías avanzadas de litio-aire.⁷

Los carbones mesoporosos utilizados en estos dispositivos tienen una distribución monomodal de bimodal de tamaño de poro según los agentes porogénicos utilizados en su preparación y de esta manera es posible ajustar su área superficial y volumen de micro- y mesoporos, que son parámetros relevantes para estas aplicaciones.

Se presentarán resultados recientes sobre la difusión de sales de litio confinadas en sílice mesoporosa de diversos tamaños de poros, como modelos de cátodos de baterías de litio-aire y se analizará el efecto del tamaño de poro y de la química superficial sobre el factor de tortuosidad para el transporte de masa. Otras aplicaciones de estos materiales mesoporosos de base sílice son la remoción de contaminantes de sistemas acuosos y el suministro controlado de fármacos.

Referencias

- 1) Luo, Z., Xing, Y., Ling, Y., Kleinhammes, A. Wu, Y., *Nature Commun.* **2015**, 6, 6358
- 2) Mallamace, F. et al., *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 18C504.
- 3) Viva, F., Bruno, M., Jobbágy, M., Corti, H., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4097 .
- 4) Fuentes Quezada, E., de la Llave, E., Halac, E., Jobbágy, M., Viva, F., Bruno, M., Corti, H. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 360, 631.
- 5) Bruno, M., Franceschini, E., Viva, F., Thomas, Y., Corti, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 14911.
- 6) Franceschini, E., Planes, G., Soler-Illia, G., Williams, F., Corti, H., *J. Power Sources*, **2011**, 196, 1723.
- 7) Corti, H., Cortés Paéz, A., *ChemElectroChem*, **2017**, 4, 450.
- 8) Martínez Casillas, D., Longinotti, P., Bruno, M., Vaca Chávez, F., Acosta, R., Corti, H., *J. Phys. Chem C*, **2018**, 122, 3638.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

CP 1: CATALIZADORES LIBRES DE METALES NOBLES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE Y ELECTROLIZADORES

Elena Pastor

Departamento de Química, Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Apartado 456, 38200, La Laguna, Tenerife, España
epastor@ull.edu.es

Introducción

Actualmente, el hidrógeno es considerado como un vector energético para la transición hacia un futuro basado en el uso de energías renovables. En este contexto, los electrolizadores (EL) permiten obtener H₂ de alta pureza, lo que supondría una gran ventaja al ser utilizado en pilas de combustible de baja temperatura (PEMFC). Sin embargo, el desarrollo de estos sistemas y su entrada en el mercado quedan condicionados por su elevado coste al utilizar catalizadores basados en metales nobles. En este trabajo se presentan los últimos resultados del grupo de investigación en la preparación de materiales libres de metales nobles con elevada actividad para las reacciones de estos dispositivos.

Resultados

En el campo de los EL, los carburos de metales de transición aparecen como alternativa mostrando una buena actividad catalítica hacia la generación electroquímica de hidrógeno [1]. En la búsqueda de materiales más económicos se ha propuesto, además, el empleo de líquidos iónicos que mejoran la resistencia mecánica y la conductividad eléctrica de los materiales compuestos resultantes [2]. El estudio de la reacción de evolución de hidrógeno mediante espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) ha permitido profundizar en los aspectos mecanísticos de este proceso [3].

Por otra parte, recientemente los materiales grafénicos (MGs) han mostrado su potencial como soporte de electrocatalizadores, con actividades importantes, incluso similares, a las de los materiales basados en platino y otros metales nobles. El dopado de los MGs también aparece como un método apropiado para modificar y controlar la respuesta electroquímica en reacciones como la electrorreducción de oxígeno (en PEMFC) o la evolución de hidrógeno y oxígeno (en EL) [4].

Conclusiones

El desarrollo de electrocatalizadores para PEMFC y EL sin metales nobles en su composición es posible, lo que supone un gran avance para que estos dispositivos puedan ser competitivos. El siguiente paso será establecer y mejorar su durabilidad.

Referencias

- 1) G. García, O. Guillén-Villafuerte, J. L. Rodríguez, M. C. Arévalo, E. Pastor, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, 41, 19664–19673.
- 2) M. Opallo, A. Lesniewski, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 656, 2–16.
- 3) S. Díaz-Coello, G. García, M. C. Arévalo, E. Pastor, *Int. J. Hydrogen Energy*, en prensa, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.151>.
- 4) L. M. Rivera, S. Fajardo, M.C. Arévalo, G. García, E. Pastor, *Catalysts* **2017**, 7, 278-290.

Agradecimientos: este trabajo ha sido financiado por el MICINN (proyecto ENE2017- 83976-C2-2-R, co-financiado FEDER).



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

CP 2: DATOS MULTIDIMENSIONALES ¿ES POSIBLE AUMENTAR LA POTENCIALIDAD DE LAS MEDICIONES QUÍMICAS?

Goicoechea Héctor^{1,2}

¹Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Santa Fe (S3000ZAA), Argentina

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290 CABA (C1425FQB), Argentina.

hgoico@fcb.unl.edu.ar

La Quimiometría ha sido definida como la ciencia que permite extraer información sobre sistemas químicos a partir del modelado matemático de los datos experimentales. Esta ciencia puede ser dividida en tres grandes áreas: a) diseño experimental y optimización, b) calibración, y c) reconocimiento de patrones y clasificación.

En esta charla, se presentarán fundamentos de la quimiometría, como así también varias aplicaciones de herramientas quimiométricas llevadas a cabo en nuestro laboratorio que permitieron potenciar los resultados obtenidos. Dichas aplicaciones involucraron diferentes tipos de modelado quimiométrico, abarcando las diferentes áreas, y dando lugar al desarrollo de metodologías para el análisis de sustancias orgánicas en matrices complejas y el estudio del comportamiento de diferentes sistemas con aplicaciones ambientales, alimentarias y biológicas. Se pondrá especial énfasis en mostrar cómo el aumento en la complejidad de los datos generados trae aparejado el logro de interesantes propiedades analíticas.

Referencias

- 1) Montemurro, M., Siano, G.G., Alcaráz, M.R., Goicoechea, H.C., *Trends Anal. Chem. (TRAC)* **2017**, 93, 119-133.
- 2) Azcarate, S.M., de Araujo Gomes, A., Muñoz de la Peña, A., Goicoechea, H.C., *Trends Anal. Chem. (TRAC)* **2018**, 107, 151-169.
- 3) Siano, G.G., Montemurro, M., Alcaráz, M.R., Goicoechea, H.C., *Anal. Chem.* **2017**, 89, 10667-10672.
- 4) Alcaráz, M.R., Morzán, E., Sorbello, C. Goicoechea, H.C., Etchenique, R. *Anal. Chim. Acta* **2018**, 1032, 32-39.



**CP 3: EXCITED STATE DYNAMICS OF PROTONATED DNA/RNA
BASES: ALL ROADS LEAD TO THE TRIPLET STATE**

M. Broquier,¹ S. Soorkia,¹ C. Dedonder,² C. Juvet,² G. Pino³ and G. Grégoire¹

¹ CNRS, Université Paris-Saclay, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), F- 91405 Orsay, France

² CNRS, Aix Marseille Université, PIIM, 13397, Marseille, France

³ Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC) CONICET – UNC. Dpto. De Físicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas – Centro Láser de Ciencias Moleculares – Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

Email : gilles.gregoire@u-psud.fr

Introduction

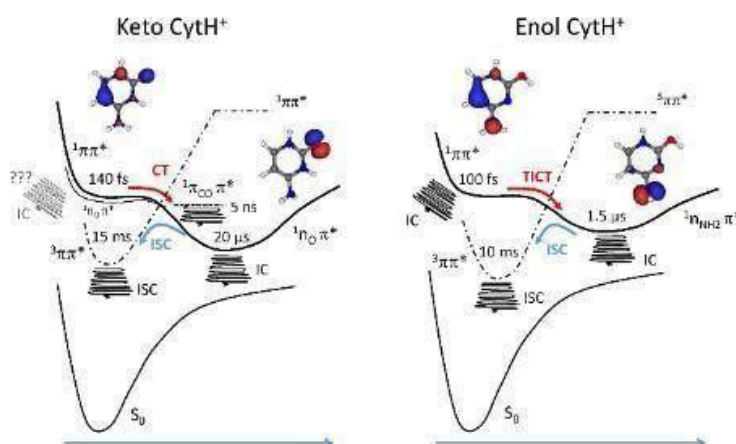
The photo dynamic properties of molecules determine their photo stability upon UV radiation. For DNA, exposure to UV radiation can trigger a cascade of chemical reactions and photo products. The early steps that can take place following electronic excitation have been the subject of many experimental and theoretical studies through ultrafast spectroscopy. We here demonstrate that while protonated molecules can have ultrashort (sub picosecond) excited state lifetime, the excited state population can be trapped in long-lived, dark states leading to photoproducts.

Results

The multiscale excited state lifetimes of protonated DNA/RNA bases have been recorded for mode-specific vibronic transitions over more than 10 orders of magnitude, from subpicosecond to millisecond. In the case of cytosine, the locally excited $^1\pi\pi^*$ state decays within 100 fs toward long-lived charge transfer and triplet states with lifetimes ranging from microseconds to milliseconds, respectively.

Conclusions

A three-step mechanism ($^1\pi\pi^* \rightarrow ^1CT \rightarrow ^3\pi\pi^*$) is proposed where internal conversion from each state can occur leading ultimately to fragmentation in the ground electronic state.¹



References

- 1) M. Broquier, S. Soorkia, G. Pino, C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet and G. Grégoire, *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121, 6429–6439.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

CP 4: COMPUTATIONAL CHEMISTRY IN DRUG LEAD DESIGN

Cavasotto, Claudio^{1,2,3}

¹Translational Medicine Research Institute (IIMT), CONICET-Universidad Austral, Pilar-Derqui, Buenos Aires, Argentina; ²Facultad de Ciencias Biomédicas, and ³Facultad de Ingeniería, Universidad Austral, Pilar-Derqui, Buenos Aires, Argentina
CCavasotto@austral.edu.ar, cnc@cavasotto-lab.net

Computer-based simulations of biomolecular systems are playing an increasingly important role in drug lead discovery and design. *In silico* characterization of macromolecular interaction is an invaluable aid for the determination of molecular recognition patterns, and a key component in structure-based drug lead discovery and lead optimization endeavours.^[1]

This contribution reviews recent advances in this field, by presenting methodological developments and applications in drug discovery, protein modeling, and determination of biomolecular interaction. For the sake of clarity, computational methods are grouped according to their resolution level in describing the biomolecular system: i) Grid representation of the protein receptor, which is especially useful in high-throughput docking of large chemical libraries, aimed at discovering novel ligands. Our recent achievements in developing an enhanced docking scoring scheme,^[2] and the discovery of novel virus envelope proteins modulators will be shown;^[3] ii) All-atom representation of the system using force-fields. In the first part, the ligand-steered homology modelling method will be introduced, where characterization of the interaction between known ligands and the receptor is used to shape and optimize the orthosteric binding site through a stochastic energy minimization;^[4] model quality and performance in docking have been assessed for experimentally solved GPCRs. Then, the use of molecular dynamics for lead optimization will be illustrated for the Epidermal Growth Factor Receptor;^[5] iii) Quantum mechanical (QM) representation of the system, which is especially attractive since QM methods naturally incorporate charge polarization and charge transfer effects.^[1, 6] The QM calculation of absolute and relative binding free energy of phosphopeptides to the SH2 domain of the human LCK tyrosine-kinase will be presented and compared to the failure of classical end-point approaches.

Referencias

- [1] C. N. Cavasotto, M. G. Aucar, N. S. Adler, *Int. J. Quantum Chem.* **2019**, *119*, e25678.
- [2] K. Palacio-Rodriguez, I. Lans, C. N. Cavasotto, P. Cossio, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 5142.
- [3] a) M. Bollini, E. S. Leal, N. S. Adler, M. G. Aucar, G. A. Fernandez, M. J. Pascual, F. Merwaiss, D. E. Alvarez, C. N. Cavasotto, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 79; b) E. S. Leal, M. G. Aucar, L. G. Gebhard, N. G. Iglesias, M. J. Pascual, J. J. Casal, A. V. Gamarnik, C. N. Cavasotto, M. Bollini, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, *27*, 3851-3855.
- [4] C. N. Cavasotto, D. Palomba, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13576-13594.
- [5] M. J. Lavecchia, R. Puig de la Bellacasa, J. I. Borrell, C. N. Cavasotto, *Bioorg. Med. Chem.* **2016**, *24*, 768-778.
- [6] C. N. Cavasotto, N. S. Adler, M. G. Aucar, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 188.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

CP 5: RAMAN SPECTROSCOPY: ANALYTICAL TOOL WITH MULTIPLE APPLICATIONS TO EVERYTHING

Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36033-900, Brasil.
luiz.oliveira@ufjf.edu.br

In this seminar will be presented the fundamentals of inelastic scattering by monochromatic light, also known as Raman effect [1], and many applications of this analytical technique, mainly based on materials such as food, biological systems, coordination chemistry, supramolecular chemistry, pharmaceuticals, dyes and pigments, and art and archaeology, as depicted in Figure 1 [2-4].

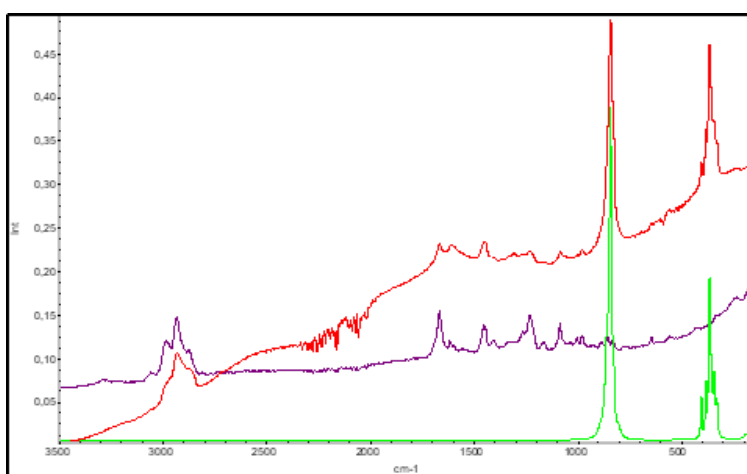


Figure 1: Raman spectra of the yellow colour substance used to write the inscription on the flag (red colour), of the silk base (violet) and of a sample of crocoite, PbCrO_4 (green).

References

- 1) de Oliveira, L.F.C., *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, **2001**, 4, 22-30.
- 2) Oliveira V.E.; Diniz, R.; Machado, F.C.; de Oliveira, L.F.C. -Oxocarbons, Pseudo Oxaocarbons and SquarainesII. In: Henning Hopf; Michael S. Sherburn. (Org.). *Cross Conjugation - Modern Dendralene, Radialene and Fulvene Chemistry*. 1ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2016**, p. 117-144.
- 3) Maia, L.F.; Fleury, B.G.; Lages, B.G.; Creed, J.C.; de Oliveira, L.F.C. -New Strategies for Identifying Natural Products of Ecological Significance from Corals: Nondestructive Raman Spectroscopy AnalysisII. In: Atta-ur-Rahman. (Org.). *Studies in Natural Products Chemistry*. 1ed. Oxford: Elsevier, **2014**, v. 43, p. 313-349.
- 4) Romano, R.M. ; Stephani, R.; de Oliveira, L.F.C. ; Védova, C.O.D. *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 2235-2240.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

CP 6: ESTUDIO MEDIANTE SIMULACIÓN DE DINÁMICA MOLECULAR DEL MECANISMO DE ACTUACIÓN DE PEQUEÑOS PÉPTIDOS CATIÓNICOS CON ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA: RELACIÓN ENTRE LA CARGA, LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA MEMBRANA CELULAR Y LA TERMODINÁMICA ASOCIADA AL PROCESO.

López Cascales J.J.¹, García de la Torre J.², Garro A.³ y Enriz R.D.³.

1.-Departamento de Ingeniería Química y Ambiente, Universidad Politécnica de Cartagena, Campus de Alfonso XIII, Cartagena, Murcia, España. 2.-Departamento de Química Física, Facultad de Químicas, Campus de Espinardo, Universidad de Murcia, España. 3.-Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, IMIBIO-CONICET, Chacabuco 917, 5700 San Luis, Argentina.
javier.lopez@upct.es

Durante los últimos 40 años, las simulaciones en ordenador han sido aceptadas por la comunidad científica como una herramienta útil, para predecir y entender el comportamiento de sistemas complejos. Este aumento en el interés por las simulaciones por esta parte de la comunidad científica, ha estado sustentado por dos factores fundamentales: Un aumento de la capacidad de cálculo de los ordenadores a un precio razonable, y una mejora de los algoritmos/paquetes de simulación. Sin embargo, este auge que han tenido las simulaciones se ha visto frenado durante los últimos años por la calidad de los artículos publicados, tomando como criterio de calidad, el índice de impacto de las revistas donde dichos trabajos han sido publicados. En defensa de las simulaciones en ordenador, presentamos un trabajo con una fuerte carga computacional, como paradigma de como las simulaciones en ordenador permiten entender y predecir el comportamiento de un sistema altamente complejo (como es el de la actuación de los péptidos catiónicos antimicrobianos) y como dichos estudios computacionales se han mostrado como una herramienta imprescindible para la interpretación de los datos experimentales obtenidos en este campo.

Por tanto, en este trabajo mostraremos un resumen de la evolución de las simulaciones en el campo de la química física, y nos centraremos en el caso concreto del estudio del mecanismo de actuación de los péptidos catiónicos antimicrobianos¹, en relación a las propiedades mecánicas de la membrana celular², y como la entropía³ es la propiedad termodinámica que determina su nivel de actividad antimicrobiana. Por último, mostraremos como dicho trabajo de simulación ha sido validado en base a resultados experimentales⁴ evidenciando por tanto el interés de dichos trabajos computacionales.

Referencias

- 1) J.J. López Cascales, S.D. Oliveira Costa, A. Garro, R.D. Enriz, RSC Advances, **2012**, 2, 11743-11750.
- 2) J.J. López Cascales, A. Garro, R.D. Porasso and R.D. Enriz, PCCP 2014, 16, 21694.
- 3) J.J. López Cascales, S. Zenak, J. García de la Torre, O.Guy-Lezama, A. Garro R.D. Enriz ACS Omega, **2018**, 3, 5390-5398.
- 4) F.G. Dupuy, I. Pagano, K. Andenoro, M.F. Peralta, Y. Elhady, F. Heinrich and S. Tristram-Nagle Biophysical J., **2017**, 114, 919-928.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

CP 7: BIOMATERIALES METÁLICOS: LA SUPERFICIE Y LA QUÍMICA, PIEZAS CLAVES EN LA OSEOINTEGRACIÓN

Silvia Cere

INTEMA. División Electroquímica Aplicada. Universidad Nacional de Mar del Plata.
CONICET. Av Colon 10850. Mar del Plata. Argentina
smcere@fi.mdp.edu.ar

Los implantes ortopédicos no cementados requieren una óptima fijación a corto plazo para lograr la reparación del tejido y volver a recuperar funcionalidad. Las aleaciones metálicas utilizadas como implantes permanentes combinan una alta resistencia mecánica y a la corrosión en medios fisiológicos, principalmente debido a la formación de una película de óxido pasivo que reduce la velocidad de corrosión al bloquear el transporte y la posible migración de iones metálicos desde el metal base al tejido cercano. En el campo de los implantes degradables, el material debe cumplir con el requisito de proveer sostén mecánico en el proceso de curación y luego degradarse en el cuerpo sin que sus productos de degradación sean nocivos para el mismo. En cualquiera de los casos es la superficie del implante la que está en contacto con el tejido vivo y por eso, la caracterización de la película de la superficie es de gran interés ya que el éxito o el fracaso de la prótesis depende en gran medida de las reacciones que puedan ocurrir en la superficie. Las modificaciones de la superficie, con el fin de mejorar la biocompatibilidad, promover la integración ósea de los materiales de implantes permanentes, son temas de preocupación en el campo de los biomateriales.

En este trabajo se presentan dos estrategias de modificación superficial de metales metálicos. Ambos responden a un criterio de modificación del aumento de la resistencia a la corrosión y, al mismo tiempo, promueven una unión natural con el tejido vivo, generando una interfaz bioactiva. Una de las formas de mejorar la respuesta de la superficie de los metales es mediante recubrimientos vítreos que tienen un doble objetivo: actuar como una barrera contra la reacción de corrosión y ser un soporte potencial para diferentes tipos de partículas funcionales que podrían promover la bioactividad en contacto con los fluidos corporales. La otra estrategia de modificación de la superficie es el anodizado, que se presenta como un método no costoso, de un solo paso, para inducir modificaciones químicas, topológicas y electrónicas controladas. Se presentan la caracterización *in vitro* de AISI 316L, Ti, AZ91 (aleación de Mg) y Zr modificados mediante estudios electroquímicos y de superficie y la respuesta *in vivo* de la superficie modificada cuando se implantan en un modelo de rata adulta mediante análisis histológico del hueso recién formado para investigar la oseointegración.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**CP 8: EL ORIGEN DEL COLOR DE LAS PRIMERAS BANDERAS PATRIAS:
ESTUDIOS ESPECTRO-HISTÓRICOS**

Rosana M. Romano, A. Lorena Picone, Rodrigo Stephani, Luiz F. Cappa de Oliveira y Carlos O. Della Védova*

*CEQUINOR (UNLP-CCT La Plata, CONICET-Asociado a CIC), Argentina y UFJF, Brasil

Resumen

En este trabajo se resuelve una controversia histórica de más de doscientos años a través

del estudio de dos de las banderas argentinas más antiguas conservadas, la bandera de Tucumán de Bernabé Aráoz de 1814, quien mantuvo un estrecho vínculo con Manuel Belgrano con epicentro en la Encrucijada de Burruyacú cuando convenció al creador de la bandera en enfrentar al otrora invencible ejército de Pío Tristán en Tucumán, que marcó, entre otros acontecimientos libertarios, el cierre del frente norte para los realistas, y la bandera de Macha, que en virtud de los resultados aquí presentados podría también tratarse del primer emblema patrio, reforzando la hipótesis de varios historiadores, los que consideran que se trata de la insignia izada el 27 de febrero de 1812 a orillas del Río Paraná en Rosario.

La presentación consiste en el análisis del estudio de pequeñas muestras de ambas reliquias. A través del análisis químico y la implementación de diferentes análisis, técnicas y espectroscopias como UV-Vis, UV-Vis DRS, ATR-FTIR, SEM-EDX y espectroscopia Raman resonante, se determinaron las características originales de ambas enseñas. Las banderas de Aráoz y la de Macha fueron coloreadas con lapislazuli e índigo (indigotina proveniente de Europa), respectivamente, ambas confeccionadas en seda (tafetán) cuyos rasgos salientes se presentan en el siguiente esquema, y la de Tucumán fue tratada con estaño y el color amarillo oro de la inscripción se debe a crocoíta. El color azul de nuestro emblema fue posteriormente adoptado por la Confederación Centroamericana y subsecuentemente por varios estados de América Central en homenaje a la gesta libertadora liderada por Belgrano y San Martín y materializada por la proeza en Centroamérica de la fragata La Argentina que se encontraba al mando de Hipólito Bouchard.



Bandera de Aráoz



Bandera de Macha

Dedicado a todos los hombres y mujeres libertarios de nuestra América, quienes a pesar de tener sus zapatos gastados y sus camisas gastadas supieron mantener sus mentes brillantes y sus ideas intactas.

Agradecimientos: Al guardián de la bandera de Tucumán Padre Marcos José Porta Aguilar y a la Lic. Cecilia Barrionuevo, al Embajador de la República Plurinacional de Bolivia en Argentina Ing. Santo Javier Tito Véliz y Nélica Acuña y al Director de la Casa de la Libertad en Sucre, Lic. Mario Linares Urioste y su gente. También a nuestras instituciones, Centros e Institutos: Y-TEC, UMYFOR, INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CONICET y ANPCYT.

RESÚMENES CONFERENCIAS SEMIPLLENARIAS





XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**SP1: RECUPERACIÓN DE LITIO Y OTROS MINERALES INDUSTRIALES
MEDIANTE ELECTRÓLISIS A TRAVÉS DE MEMBRANA.**

Victoria Flexer

Universidad Nacional de Jujuy, Centro Tecnológico General Savio, Palpalá,
Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**SP 2: SINTESIS, CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE PROPIEDADES
MAGNETICAS DE SMM BASADOS EN METALES 3d Y/O LANTANIDOS**

Alborés Pablo

DQIAQF-FCEN-UBA/INQUIMAE-CONICET
albores@qi.fcen.uba.ar

La relajación lenta de la magnetización en compuestos de coordinación fue descubierta hace casi 30 años a través del estudio del compuesto de coordinación polinuclear conocido como Mn_{12} [1]. Desde entonces, este fascinante fenómeno de origen exclusivamente molecular viene siendo intensamente estudiado en compuestos que se conocen como SMMs por sus siglas en inglés (*Single Molecule Magnets*) [2]. Este proceso de relajación térmicamente activado ocurre cuando existe una barrera de energía que impide la reorientación del momento magnético dando lugar al fenómeno de bi-estabilidad, el cual puede ser potencialmente explotado en tecnología de almacenamiento de información de muy alta densidad [3]. Para ello es requisito una barrera térmica suficientemente elevada y la supresión de mecanismos de tuneo de la magnetización, los cuales habilitan una rápida relajación de la magnetización independiente de la temperatura, disminuyendo así, drásticamente, la deseada bi-estabilidad.

Dentro de la química de coordinación, los compuestos basados en lantánidos han mostrado ser muy promisorios candidatos como SMMs. En estos compuestos, el acoplamiento spin-órbita es mucho más fuerte que los efectos de campo cristalino y en consecuencia la barrera térmica está determinada por la magnitud del desdoblamiento de los subniveles m_J del estado fundamental, J . La presencia de componentes transversales del campo cristalino constituye uno de los factores que potencian los mecanismos de tuneo de la magnetización. En este sentido, la preparación de compuestos que incorporen metales 3d en combinación con los iones lantánidos ofrecen una alternativa para explorar la supresión del fenómeno de tuneo a través de la interacción magnética entre ambos tipos de centros metálicos.

En este contexto, esta presentación abordará las contribuciones realizadas en nuestro grupo en la preparación de SMMs que combinan metales 3d y lantánidos donde se discutirá cuales son los factores estructurales que modulan los mecanismos de relajación de la magnetización a través de estudios de propiedades magnéticas experimentales y computacionales [4].

Referencias

- 1) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141-143.
- 2) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, **2006**.
- 3) M. Affronte, F. Troiani, in *Mol. Magnets Phys. Appl.* (Ed.: J. Bartolome, J. Luis, F. Fernandez), Springer-Verlag, Heidelberg, **2014**, 249–273.
- 4) a) A. V. Funes, P. Alborés, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2067–2089. b) A. V. Funes, L. Carrella, Y. Rechkemmer, J. Van Slageren, E. Rentschler, P. Alborés, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3400–3409. c) A. V. Funes, L. Carrella, E. Rentschler, P. Alborés, *Chem. A Eur. J.*, **2016**, 22, 14308–14318.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 3: VINCULACION UNIVERSIDAD-INDUSTRIA Y SU IMPACTO EN EL DESARROLLO REGIONAL

LUCCA MARIA ESTER ^{1,2}

¹PROIMI - CONICET, Av. Belgrano y Caseros, 4000, S.M. de Tucumán. ²Microbiología Superior, Instituto de Microbiología, Fac. Bioquímica, Qca y Fcia, U.N.T., Ayacucho 491, S.M. De Tucumán, Argentina.
mariaesterlucca@gmail.com

RESUMEN

La vinculación academia -industria requiere de pautas de interacción específicas y de herramientas distintas a las que usualmente estamos acostumbrados los docentes-investigadores de las universidades y centros de investigación estatales.

Es necesaria la capacitación de los agentes involucrados respecto a los modelos de transferencia de resultados científicos al sector industrial y en la formación de equipos multidisciplinarios de gestión de proyectos de I+D+i.

La generación de nuevos procesos y productos de importancia industrial que generen desarrollo e innovación en nuestra región es posible y además una actividad necesaria para nuestro país.

Las biorrefinerías es un claro ejemplo de ello y los académicos estamos altamente capacitados para la generación de este tipo de proyectos de alto impacto en las economías regionales.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 4: OXIDACIÓN DE ADN Y MEMBRANAS LIPÍDICAS EN PROCESOS FOTOSENSIBILIZADOS INICIADOS POR TRANSFERENCIA DE UN ELECTRÓN

Andrés H. Thomas

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata (UNLP), CCT La Plata-CONICET. Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata
athomas@inifta.unlp.edu.ar

La fotosensibilización es un fenómeno en el cual se produce una alteración química en un compuesto, al que se denomina sustrato o molécula blanco, como resultado de la absorción inicial de radiación electromagnética por otro compuesto llamado fotosensibilizador. En los sistemas biológicos, los cambios químicos sufridos por biomoléculas, tales como proteínas, lípidos y ADN, en procesos fotosensibilizados conducen a daños estructurales y fallas en el funcionamiento celular a distintos niveles. Por otro lado, se han desarrollado diversas aplicaciones basadas en el uso de fotosensibilizadores, como métodos para eliminar microorganismos patógenos (inactivación fotodinámica) y para destruir células tumorales (terapia fotodinámica).

Las pterinas, heterociclos naturales ampliamente distribuidos en la naturaleza, son capaces de oxidar al ADN y a los fosfolípidos a través de procesos fotosensibilizados bajo irradiación UV-A (320-400 nm), principal componente de la radiación UV proveniente del sol. En general, los procesos fotosensibilizados por pterinas se inician por la transferencia de un electrón desde el sustrato al estado excitado triplete del fotosensibilizador (oxidaciones fotosensibilizadas tipo I). Esta etapa inicial desencadena una serie de modificaciones químicas que conducen a alteración de estructuras celulares y efectos fotodinámicos en células eucariotas y bacterias.

Nuestro grupo de investigación ha realizado estudios que han permitido dilucidar los mecanismos de reacción de dichos procesos, identificar productos y evaluar las alteraciones funcionales y estructurales de los sustratos. En esta presentación se explicarán brevemente los conceptos generales de la fotosensibilización y se describirán las propiedades fotosensibilizadoras de pterinas libres en solución y unidas a biomoléculas. En particular, se mostrarán los resultados obtenidos sobre nucleótidos libres, ADN y vesículas fosfolipídicas ricas en ácidos grasos poliinsaturados.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 5: RECURSOS NATURALES COMO MATERIA PRIMA Y HERRAMIENTAS DE DESARROLLOS BIOTECNOLÓGICOS

Kurina-Sanz, Marcela

INTEQUI-CONICET, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Almirante Brown 1455, D5700HGC, San Luis, Argentina

Actualmente la biocatálisis ofrece soluciones reales para diferentes campos de aplicación aportando a la generación de bioproductos y servicios. En síntesis orgánica estereoselectiva no sólo es útil en la preparación de bloques de construcción ópticamente puros sino también en el diseño de procesos quimioenzimáticos en cascada que pueden ser llevados a escala industrial. Si bien el sólo hecho de ser de -base biológica no garantiza que toda la química desarrollada a partir de enzimas sea sustentable, existe la potencialidad de respetar los principios de la química verde y ofrecer alternativas de exquisita selectividad a la hora de plantear rutas sintéticas más cortas, ecoamigables y acceder a productos de mayor calidad. El disponer de sistemas biocatalizadores robustos, accesibles y versátiles permite proponer soluciones sostenibles y generar nuevas oportunidades. La naturaleza contribuye con su diversidad y la biotecnología con planteos ingeniosos y sostenibles al desarrollo de estas herramientas.

Hoy las enzimas son detectadas y producidas con relativa facilidad a partir de que la bioinformática y la ingeniería genética se transformaron en tecnologías estándares. Los biocatalizadores pueden ser -domesticadosl y hasta rediseñados para abordar nuevas reacciones, regenerar sus propios cofactores, aumentar su eficiencia e incrementar su estabilidad de manera de satisfacer las demandas de los procesos sintéticos y biotecnológicos.

Se presentarán algunos ejemplos de lo que la biotecnología puede hacer por las reacciones estereoselectivas, intentando estimular a los químicos a considerar etapas biocatalizadas en sus propuestas sintéticas y a profundizar en el estudio de aspectos fisicoquímicos para aportar a la optimización y entendimiento de estos procesos.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 6: MATERIALES BIDIMENSIONALES, CUMPLIENDO EL SUEÑO DE FEYNMAN

Mariscal, Marcelo M.

INFIQC, CONICET- Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. marcelo.mariscal@unc.edu.ar

Durante mucho tiempo, materiales con estructura cristalina compuesta por multicapas han sido ampliamente utilizados en una gran diversidad de aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, desde hace mucho tiempo el grafito y el sulfuro de molibdeno (MoS_2) se vienen utilizando como lubricantes secos debido a su naturaleza en capas. En estos materiales, los átomos están fuertemente unidos dentro del mismo plano pero se encuentran débilmente unidos por fuerzas de van der Waals entre capas. Esta débil interacción entre capas, nos permite poder separarlas con relativa facilidad hasta el límite de obtener una sola lámina o –monocapa de estos materiales. El aislamiento de una sola monocapa de grafito, conocida como –grafeno o de MoS_2 han abierto en los últimos 10 años un campo de investigación muy novedoso y vertiginoso debido a las gran variedad de propiedades de estos nuevos materiales llamados hoy:

-*materiales bidimensionales (2D)*. Se ha encontrado que las propiedades electrónicas y ópticas son radicalmente diferentes a las de sus homólogos tridimensionales. Muchos de éstos estudios se llevan a cabo a través de una sinergia entre simulaciones por computadora y experimentos de alta precisión ya que uno de los retos más importantes en el desarrollo y consolidación de tecnologías utilizando estos materiales 2D, es la de producirlos con altísima calidad.

En esta presentación tomaremos dos materiales 2D como ejemplo, en el cual mostraremos cómo utilizando la sinergia teórico-experimental encontramos en un primer caso el mecanismo de crecimiento de grafeno de alta calidad. En particular hemos descubierto cual es el rol de átomos libres en el proceso catalítico de crecimiento de grafeno sobre níquel¹. En un segundo ejemplo, analizaremos el MoS_2 , uno de los catalizadores de mayor relevancia para la industria petrolera, el cual es utilizado para eliminar azufre del combustible (hidrodesulfuración). En particular veremos los efectos producidos por modificaciones estructurales y geométricas en la estructura electrónica del material 2D.

¹L. Patera, F. Bianchini, C. Africh, C. Dri, G. Soldano, M. M. Mariscal, M. Peressi, G. Comelli. *Science* 359 (2018) 1243-1246 <http://science.sciencemag.org/content/359/6381/1243>



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 7: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOINTERFACES BASADAS EN NANOMATERIALES PARA SU APLICACIÓN EN EL ESTUDIO DE INTERACCIONES QUE INVOLUCRAN CARBOHIDRATOS

Ferreira Nancy F.

INFIQC-Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC. 2do piso ala derecha pabellón argentina, ciudad universitaria. 5000 Córdoba ferreira@fcq.unc.edu.ar.

Los hidratos de carbono (HC) son componentes primordiales de las membranas celulares y están implicados en diversos procesos biológicos relevantes como crecimiento celular y desarrollo, comunicación célula-célula, unión de patógenos, inflamación, metástasis de células tumorales, respuesta inmune, entre otros [1]. Se ha demostrado que su expresión anormal se correlaciona con diversas patologías relevantes incluyendo diabetes, Alzheimer, deficiencias inmunitarias y cáncer [2]. Debido a la importancia de los procesos y patologías mencionados se requieren métodos eficaces para el estudio de estas interacciones y la cuantificación sensible y selectiva de monosacáridos y glicanos. Las lectinas son proteínas que reconocen específicamente monosacáridos, oligosacáridos de la superficie celular o fragmentos de HC unidos a proteínas o lípidos, por lo que son empleadas como elementos de biorreconocimiento para el desarrollo de glicobiosensores [3-4].

En esta conferencia invitada se presentará el estado de avance general sobre el tema con particular enfoque en diseños y aplicaciones basadas en nanomateriales y resultados propios referentes al diseño y caracterización de nanoestructuras que integran monosacáridos o lectinas. Se discutirán y compararán diferentes estrategias de modificación de materiales y superficies basadas en monocapas autoensambladas de tioles o en electro-reducción de sales de diazonio derivadas de aminas aromáticas como plataforma base para la inmovilización de lectinas o HC. Se comparará la eficiencia de la modificación superficial en la adsorción de la proteína empleando como herramienta de análisis la resonancia de plasmón superficial acoplada a diferentes métodos electroquímicos. Se analizará la interacción de la lectina Concanavalina A como modelo de estudio con hidratos de carbono y glicoproteínas, se evaluarán ventajas y desventajas de los métodos de inmovilización empleados.

Referencias

- 1) E. Dosekova, J. Filip, T. Bertok, P. Both, P. Kasak, J. Tkac, *Medicinal Research Reviews* DOI 10.1002/med.
- 2) Zhang J.L., Di W., Gong P.M., Lin K., Lyu L.Z., Zhang L.W., Han X., Ma Y. *Food Chemistry*, **2019**, 274, 314–318.
- 3) Mu, C., Despras, G., Lindhorst, T. K., Mu, C., Mu, C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 3275- 3302.
- 4) A. Blsakova, F. Kveton, J. Tkac, *Current Opinion in Electrochemistry* **2019**, 14, 60– 65.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 8: FOTOQUÍMICA DE ORGANISMOS NATURALES Y SISTEMAS HÍBRIDOS

Lagorio, María Gabriela¹

¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física y ²CONICET-UBA, INQUIMAE, Buenos Aires, Argentina.

e-m ail: mgl@qi.fcen.uba.ar

Nuestra investigación se focaliza en el modelado de la interacción de la luz con material biológico. En particular, nos interesa el análisis de los fotones emergentes de un tejido para obtener información sobre el mismo en forma no destructiva.

La interpretación de las propiedades fotofísicas y espectroscópicas de estos sistemas es usualmente compleja debido a la elevada concentración de cromóforo y a la alta dispersión de luz que presentan. Es por ello necesario el correcto modelado de la interacción con la luz para evitar artificios y racionalizar correctamente los procesos que tienen lugar.

En esta charla presentaré nuestras contribuciones en esta área tanto para organismos naturales como para sistemas fotosintéticos con nanopartículas incorporadas. Se discutirán aspectos básicos de los modelos físicos desarrollados y la aplicación de las biospectroscopías en la evaluación de salud vegetal y monitoreo satelital.

Se hará especial énfasis en el análisis de la fluorescencia de clorofila en plantas y algas [1-4] y en sistemas híbridos [5]. Se discutirá, además, la cuantificación de la fluorescencia *in vivo* para evaluar su relevancia como bioseñal [6-8]



Agradecimientos: Se agradece soporte financiero de CONICET, UBA y ANPCyT.

Referencias

- 1) Cordon, G. B.; Lagorio, M. G. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, 5, 735-740.
- 2) Romero, J.M; Cordon, G. B.; Lagorio, M. G. *Rem Sens Environ*, **2018**, 204, 138-146.
- 3) Mendes Novo, J; Iriel, A.; Lagorio, M. G. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2012**, 11, 724-730.
- 4) R. Torres, V. Diz, M. G. Lagorio, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, 17, 505-516
- 5) Lagorio, M. G.; Cordon, G. B.; Iriel, A. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2015**, 14, 1538-1559.
- 6) Barreira, A. S.; Lagorio, M. G.; Lijtmaer, D. A.; Lougheed, C; Tubaro, P. L. *J. Zoology*, **2012**, 288, 135-142.
- 7) Taboada, C; Brunetti, A. E.; Pedron, F. N. ; Carnevale Neto, F.; Estrin, D. A.; Bari, S. E.; Chemes, L. B.; Peporine Lopes, N. ; Lagorio, M. G.; Faivovich, J. *PNAS*, **2017**, 114, 3672-3677.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 9: ¿QUÉ SON Y PARA QUÉ SE USAN LAS NANOPARTÍCULAS DE POLÍMERO CONJUGADO?

Palacios Rodrigo E.¹

¹ Universidad Nacional de Río Cuarto, Dto. Química, FCEFQyN. Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (ITEMA), UNRC-CONICET. Río Cuarto 5800, Córdoba, Argentina

e-mail: rpalacios@exa.unrc.edu.ar

Introducción: Los polímeros conjugados (PCs) son semiconductores orgánicos de gran relevancia debido a su aplicación en dispositivos orgánicos-electrónicos, tales como células solares, diodos emisores de luz, transistores de efecto de campo, entre otras. Las excitaciones electrónicas en PCs se localizan en segmentos relativamente cortos (5- 12 monómeros) denominados cuasi cromóforos que actúan en gran medida de manera independiente, de modo que una cadena de polímero puede ser considerada como un sistema multicromofórico. El rendimiento de los dispositivos basados en PCs depende de los procesos fotofísicos elementales de transferencia de energía (TE) que se producen entre los cuasi cromóforos y los dopantes o impurezas presentes en la matriz polimérica. En particular, la eficiencia de TE desde el PC al dopante es asociada a un parámetro de referencia denominado el Efecto Antena (EA). Las nanopartículas de polímero conjugado (NPC) son sistemas nanoestructurados que pueden ser fabricados controlando el tamaño de partícula, la cantidad y la distribución espacial intrapartícula de los colorantes dopantes. Esto permite su uso como sistemas modelo para el estudio de procesos de TE confinados y también su utilización en una serie de aplicaciones prácticas que dependen del EA.

Resultados y conclusiones: En esta charla describiré nuestro trabajo en el desarrollo de NPC dopadas y la caracterización de sus procesos de TE (intrapartícula) utilizando técnicas espectroscópicas convencionales, mediciones de fluorescencia de partícula única y modelado computacional. Mediante el modelado de mediciones experimentales, se determinó la influencia de varios parámetros en el proceso de TE y en el EA, tales como: la cantidad y ubicación de los dopantes y trampas, la longitud de la difusión del excitón y el tamaño de partícula.(1) El conocimiento obtenido permitió la optimización de NPC para aplicaciones donde se requiere una eficiente fotoexcitación de moléculas "fotoactivas". En particular, para discutir algunas aplicaciones de estos materiales resumiré nuestro trabajo en el desarrollo de NPC como eficientes fotosensibilizadores de especies reactivas de oxígeno (2) y su exitoso uso en protocolos de terapia fotodinámica contra células de cáncer cerebral y colorectal (3) y en inactivación fotodinámica de bacterias resistentes a antibióticos de relevancia clínica. Finalmente, describiré nuestro reciente trabajo utilizando NPC como eficientes macrofotoiniciadores de polimerización vinílica para formar macro y nano hidrogeles biocompatibles en medios acuosos en ausencia de co-iniciadores.

Referencias

- 1) Ponzio, R.A. et al. J. Phys. Chem. C. To be submitted (2019).
- 2) Spada, R. M. et al. Dyes Pigments 149, 212–223 (2018).
- 3) Ibarra, L. E. et al. Nanomed. 13, 605–624 (2018).



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 10: PROCESOS DE ADSORCIÓN CON POTENCIALES APLICACIONES EN DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS Y CUANTIFICACIÓN DE CONTAMINANTES

Zanini, Graciela

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET
gzanini@uns.edu.ar

Los procesos de adsorción en la interfase sólido-solución acuosa se pueden definir como un equilibrio que involucra la interacción de un soluto con la superficie de un sólido. La naturaleza e intensidad de esa interacción va a depender de las características químicas de cada uno de ellos.

Estos procesos tienen una gran variedad de aplicaciones, pero se van a puntualizar aquellas relacionadas con la síntesis de materiales con potencial aplicación en descontaminación de aguas (por retención de contaminantes o por su capacidad de generar especies reactivas de oxígeno (ROS)), pero sobre todo se va a hacer hincapié en el desarrollo de un novedoso método de cuantificación fluorescente de contaminantes a través de su emisión inducida al rigidizar la molécula por adsorción sobre una superficie sólida.

Se trabajó con hidrogeles del biopolímero alginato y sólidos inorgánicos tanto para ser usados como adsorbentes de contaminantes, como para adsorber fotosensibilizadores para generar ROS. La ventaja en ambos casos es el poder retirar y reutilizar el material fácilmente luego de realizar su función.

Por otro lado, la detección y determinación de contaminantes a través de técnicas de fluorescencia molecular son importantes desde el punto de vista de la química verde, ya que de ser posible, en muchos casos se ahorraría el uso de solventes orgánicos. La falta de rigidez molecular puede reducir e incluso impedir el uso de esta técnica, por ello la adsorción puede jugar un rol fundamental aumentando la rigidez y con ello favorecer los procesos de emisión radiante.

Para ello se presentarán los datos obtenidos con el herbicida paraquat (PQ), altamente tóxico y en uso en nuestro país. El PQ no posee fluorescencia apreciable en solución acuosa, fundamentalmente debido a que no es una molécula rígida. Su adsorción sobre la superficie de la arcilla montmorillonita (MMT) logra que el herbicida adopte una posición plana entre sus láminas y de esta manera induce su fluorescencia con la cual permite ser cuantificado en solución acuosa. El método de cuantificación desarrollado fue utilizado en muestras reales de ríos y arroyos aledaños a la ciudad de Bahía Blanca, dando muy buenos porcentajes de recuperación.

Teniendo en cuenta que la arcilla es un mineral natural, de bajo costo, no tóxico y que existe en grandes cantidades en reservas naturales de Argentina, que el método propuesto es simple y que se logró la cuantificación del herbicida en muestras reales, podría ser el comienzo del desarrollo de futuros sensores fluorescentes.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 11 SINTESIS, FUNCIONALIZACION Y APLICACIONES DE NANOPARTICULAS DE ORO

Cardinal, María Fernanda¹

¹Instituto de Nanosistemas, Av. 25 de Mayo 1021, Campus Miguelete, Universidad Nacional de San Martín.

fcardinal@unsam.edu.ar

En este seminario daré mi opinión sobre posibles ventajas y desventajas en diferentes métodos químicos de preparación de nanopartículas de oro y de funcionalización superficial para su uso en técnicas espectroscópicas y en nanomedicina. Focalizaré la discusión en diferentes síntesis de nano esferas,[1-2] cilindros[3-4] y estrellas[5-6] de oro debido a las mejoras recientemente logradas en cuanto a la monodispersidad y reproducibilidad de las muestras coloidales. A su vez, comentaré mi criterio de selección para elegir la funcionalización superficial en base a la aplicación, y como las utilizo para detectar moléculas mediante espectroscopia Raman aumentada por superficie[7-8] y en estudios preliminares de terapia fototérmica[9-10].

[1] Brown, K.R.; Walter, D.G. ;Natan, M. *J.Chem.Mater.*2000,12,306-313.

[2] Bastus, N.G.; Comenge, J.; Puentes, V., *Langmuir* 2011,27,11098–11105.

[3] Scarabelli, L.; Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. *Chem. Mater.* 2013, 25, 4232-4238.

[4] G. González-Rubio, V. Kumar, P. Llombart, P. Díaz-Núñez, E. Bladt, T. Altantzis, S. Bals, O. Peña-Rodríguez, E.G. Noya, L. Macdowell, A. Guerrero-Martínez, L.M. Liz-Marzán, *ACS Nano*, DOI: 10.1021/acsnano.8b09658

[5] Supriya Atta, Michael Beetz and Laura Fabris, *Nanoscale*, 2019,11, 2946-2958

[6] Da Huo, Zhenming Cao, Jun Li, Minghao Xie, Jing Tao, and Younan Xia, *NanoLett.*, DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b00534

[7] Sharma, B.; Fernanda Cardinal, M.; Kleinman, S. L.; Greeneltch, N. G.; Frontiera, R. R.; Blaber, M. G.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *MRS Bulletin* 2013, 38, 615.

[8] Henry et al., *Anal. Chem.* 2016, 88, 6638–6647.

[9] Bardhan et al. *Acc. Chem. Res.* 2011, 44,10 936–946.

[10] CA Mirkin, AS Paller, DA Giljohann - US Patent App. 16/160,196, 2019



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP12: AEROSOLES TROPOSFÉRICOS EN LA REGIÓN CENTRAL DE ARGENTINA: CARACTERIZACIÓN, IMPLICANCIAS Y DESAFÍOS

Toselli Beatriz M.

Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Físico Química.
Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) / CONICET.
Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba. ARGENTINA
toselib@fcq.unc.edu.ar

Introducción: Los aerosoles son partículas sólidas o líquidas que se encuentran suspendidas en la atmósfera, de amplia variedad de tamaños, formas, y composición química. El interés acerca de ellos ha aumentado en gran medida en los últimos años debido a sus efectos en el cambio climático y la salud. En Córdoba se han encontrado niveles altos de contaminación de aire por material particulado por lo que se hace necesario comprender los procesos y fuentes que gobiernan estos niveles en la ciudad si se quieren desarrollar estrategias tendientes a su mitigación.

Los aerosoles son influenciados por múltiples procesos a distintas escalas geográficas, que afectan sus niveles en el ambiente en lapsos de tiempo que van desde horas a días. Por lo tanto, para contar con una visión general de dichos procesos, su estudio debe establecer un enfoque amplio para poder manejar las escalas mencionadas.

Resultados: los aerosoles a nivel continental se caracterizaron utilizando el paso óptico, propiedad que puede ser determinada remotamente y no requiere la recolección de aerosoles. Por ello, los valores de AOD obtenidos haciendo uso de mediciones satelitales se validaron y corrigieron mediante el desarrollo de herramientas computacionales comparándolas con mediciones en superficie de la red AERONET. Con estas herramientas se analizó la variabilidad estacional en sitios puntuales, y se identificaron los procesos que afectan los niveles de aerosoles a grandes escalas, tanto en el continente como los que llegan a la ciudad.

El análisis a nivel local se llevó a cabo mediante la recolección y análisis químico de muestras de material particulado. Los resultados obtenidos permitieron identificar elementos trazas asociados a fuentes de carácter local, con un fuerte componente antropogénico, principalmente ligado al tráfico, y fuentes de carácter regional, asociadas al transporte a medio alcance de emisiones de origen mecánico o relacionados con incendios.

Conclusiones: el efecto que tienen los procesos que ocurren a diferentes escalas espaciales y temporales responsables de los niveles de aerosoles se estudió mediante diferentes estrategias que van desde recolección de filtros en sitios puntuales y determinación de los concentraciones elementales a recuperación de datos de paso óptico determinado por mediciones satelitales y validadas a partir de mediciones superficiales.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

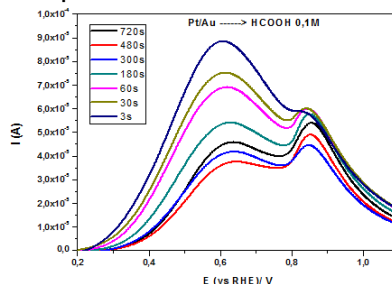
SP 13 :ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO Y MONOXIDO DE CARBONO SOBRE SUPERFICIES DE Pt MODIFICADAS CON SUB-MONOCAPAS DE Au

Planes, Gabriel

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto.
gplanesl@exa.unrc.edu.ar

Introducción. La electro-oxidación de ácido fórmico sobre Pt ha ganado interés en los últimos años debido al comportamiento electroquímico que muestran estas superficies cuando son modificadas con sub-monocapas de oro. En presencia de Au, la electro-oxidación de ácido fórmico ocurre por un mecanismo diferente, prácticamente ausente en superficie de Pt, y similar al observado sobre Pd. En este trabajo se estudia la modificación en las movilidades de las especies reactivas como una de las posibles causas del comportamiento observado.

Resultados. La utilización de una celda de flujo ha permitido analizar el comportamiento de los adsorbatos originados por el contacto de las superficies de Pt y de Pt/Au, tanto con ácido fórmico como con CO, y analizar su evolución temporal en el intervalo que va de 3 a 720 segundos. Para el caso del CO, se observa que el potencial del pico de oxidación de CO cambia notoriamente con el tiempo para una superficie de Pt/Au, mientras que para el caso de Pt no se producen cambios apreciables.^[1]



En esos mismos intervalos de tiempo se observan fuertes dependencias para la oxidación de ácido fórmico sobre Pt/Au (ver figura), mientras que para el caso del Pt el tiempo de exposición no produce cambios significativos. Los voltamperogramas muestran una evolución gradual, favoreciendo la contribución de la vía directa cuando los tiempos de exposición son bajos (3-10 segundos).

Conclusiones. A partir de los resultados obtenidos es posible proponer que una de las causas del cambio de mecanismo de reacción observado en superficies de Pt modificadas con submonocapas de Au está relacionado con la movilidad de las especies sobre la misma, donde el Au actúa como una barrera para la difusión desde/hacia los sitios activos.

Referencias

- 1) Gabriela Del-Giudice, Alvaro Y. Tesio, Paula S. Cappellari, Rodrigo E. Palacios, Gabriel A. Planes. *Electrochimica Acta* **2018**, 270, 48-53.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SP 14 METALES EN LA MEDICINA: ACTIVIDAD ANTIDEPRESIVA, ANTIOXIDANTE Y SÍMIL PEROXIDASAS

Ferrer, Evelina G.

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET-UNLP-Asociado CICPBA), FCE-UNLP, La Plata.
evelina@quimica.unlp.edu.ar

La Química Inorgánica tiene un papel importante en la salud humana. En un momento creciente de la resistencia a ciertos medicamentos, aquellos basados en metales, en particular los complejos de coordinación, ofrecen nuevas alternativas. Debido a que la química de los complejos de coordinación es muy diferente a la de los fármacos tradicionales, la estrategia de coordinación de los mismos con metales de interés biológico afecta su acción, captación y biodistribución. Se espera entonces que la formación de esos nuevos compuestos, mediante un cambio estructural, produzca un efecto sinérgico de mejora en la actividad farmacológica demostrada [1].

El objetivo de esta charla es presentar una visión de los nuevos campos de aplicación en Medicina de los compuestos inorgánicos, en particular los que desarrollamos en nuestro grupo de trabajo focalizados en la búsqueda de nuevos fármacos antidepresivos incluyendo propiedades biocatalíticas que le confieren actividades antioxidantes y/o símil peroxidasas.

La depresión es una enfermedad bio-psico-social que afecta entre el 4 al 10% de la población mundial, sin distinción de raza, sexo o edad. Se estima que un 30% de hombres y el 40% de mujeres que han sufrido al menos un episodio de depresión a lo largo de su vida. Asimismo se encuentra estrechamente vinculada a la aparición de otras enfermedades (cáncer, hipertiroidismo, etc) y a la generación de radicales libres [2].

Se mostrará el aspecto químico que incluye la síntesis y caracterización fisicoquímica de diferentes compuestos conteniendo estudios estructurales, espectrales, comportamiento en solución e identificación de las especies bioactivas y, el aspecto biológico/farmacológico: (i) propiedades biocatalíticas (símil peroxidasas), (ii) determinación de actividades antioxidantes (*in vitro*), (iii) antidepresiva (*in vivo*, Test de Natación Forzada, Test de Campo Abierto) para compuestos derivados de sertralina con Zn(II) y Cu(II) y compuestos con V(IV) y (V).



Referencias

- [1] Crans D.C., Meade T.J., *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12181-12183.
[2] Młyniec K., Gawęł M., Doboszewskad U., Starowicz G., Pytka K., Davies C.L., Budziszewska B., *Pharmacol. Reports* **2015**, 67,187-194.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**SP 15:SEPARACIONES QUÍMICAS SUSTENTABLES: MATERIALES Y PROCESOS EN EL
DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS DE PURIFICACIÓN**

Avila, Adolfo M.

INQUINOA, Universidad Nacional de Tucumán, CONICET, DIPyGI-FACET-UNT,
Av. Independencia 1800, C.P. 4000 San Miguel de Tucumán, Argentina.

aavila@herrera.unt.edu.ar

Introducción. El avance del concepto de economía circular a nivel global incentiva la generación de nuevas ideas con impacto tecnológico en el re-uso de materiales, el reciclado de aguas, la purificación de gases y el uso eficiente de los recursos energéticos. En este contexto, los procesos de separación y purificación tienen una importancia creciente en el desarrollo de una economía sustentable. Mediante el desarrollo de alternativas que no usen calor como agente de separación, se ahorrarían millones de dólares en costo de energía y se evitarían millones de toneladas de emisiones de CO₂ [1]. Los procesos de adsorción y membranas juegan un rol muy importante en el desarrollo de nuevas tecnologías sustentables.

Resultados. Diferentes ejemplos en el desarrollo científico de adsorbentes y membranas [2, 3] demostraron factores claves para su desarrollo tecnológico. Muchos de los avances en el área resultan de interpretar correctamente la interrelación existente entre: las características intrínsecas del material, los fundamentos de las interacciones multicomponentes, los aspectos de la ingeniería de procesos como directriz de desarrollo del producto y los requerimientos industriales.

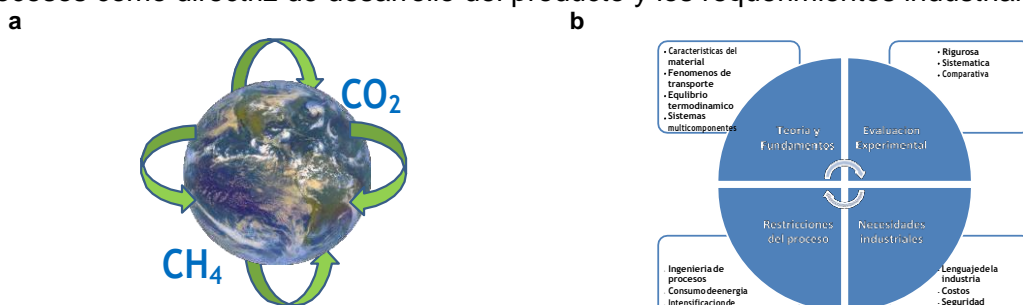


Figura 1. a. La captura de CO₂ y CH₄ es clave en el desarrollo de la economía circular. **b.** Sinergia existente entre materiales y procesos en el desarrollo de tecnologías de purificación.

Conclusiones. Existe un espacio enorme para desarrollar productos innovadores de separación que permitan enfrentar los nuevos desafíos globales en el uso sustentable de la materia y la energía. Los materiales selectivos requieren ser evaluados considerando la globalidad del proceso de separación del producto de interés. Es crucial la formación de nuevos profesionales en áreas de tecnologías de separación sustentables con fuerte demanda hacia el futuro.

Referencias

- 1) Sholl, D. S., Lively, R. P. *Nature*, **2016**, 532, 435-437.
- 2) Subramanian Balashankar, V., Rajagopalan, A. K., De Pauw, R., Avila, A. M., Rajendran, A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, 3314-3328.
- 3) Zhang, Y., Avila, A. M., Funke, H., Falconer, J. L., Noble, R. D. *J. Memb. Sci.*, **2010**, 358,7-12.

RESÚMENES PRESENTACIONES ORALES





XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

ESTRATEGIA DE BIOFUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL PARA INHIBIR LA FORMACIÓN DE BIOFILM DE *Staphylococcus aureus* SOBRE SUSTRATOS SÓLIDOS

Martín M. Laura ^{a,b}, Dassie Sergio ^{a,b}, Valenti Laura E. ^{a,b} y Giacomelli Carla E. ^{a,b}

^a Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Físicoquímica. ^b CONICET, Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina mmartin@fcq.unc.edu.ar, sdassie@fcq.unc.edu.ar valenti@fcq.unc.edu.ar, giacomel@fcq.unc.edu.ar

Introducción: La formación de biofilms bacterianos sobre la superficie de implantes es una de las causas más frecuentes de fracasos quirúrgicos y depende fuertemente de las propiedades superficiales del biomaterial implantando y de la adsorción de proteínas plasmáticas. Existe una fuerte correlación entre la estructura de las proteínas adsorbidas y la adhesión bacteriana inicial que origina el biofilm ⁽¹⁾. En particular, la relajación de las proteínas inducida por la superficie inhibe la adhesión de bacterias vivas ⁽²⁾. En este trabajo, se propone biofuncionalizar superficies de sílica con proteínas parcialmente desnaturalizadas (albúmina o fibrinógeno), para inhibir la adhesión de *Staphylococcus aureus*.

Resultados: Se estudió la adsorción de fibrinógeno en condiciones cinéticas controladas por Reflectometría, ajustando los datos experimentales con un modelo apropiado ^(3, 4). En las condiciones de adsorción de fibrinógeno en las cuales se promueve un estado superficial relajado, se encontró una inhibición en la formación de biofilm de *S. aureus*. A partir de estos resultados, se modificó la estructura secundaria de albúmina y fibrinógeno por tratamiento térmico para desarrollar una estrategia de biofuncionalización sencilla que incluye la inmersión de los sustratos en soluciones de proteínas parcialmente desnaturalizadas. La inhibición de la formación de biofilm también fue conservada en medios de relevancia fisiológica para sustratos modelo de biomateriales.

Conclusiones: A partir de la optimización del proceso de adsorción de proteínas relativo a la adhesión bacteriana, se propone una estrategia de biofuncionalización superficial con proteínas plasmáticas parcialmente desnaturalizadas que es capaz de inhibir la adhesión de *S. aureus* desde su estadio inicial, eliminando la posibilidad de formar biofilm. Se trata de una estrategia novedosa, simple y asequible, que, además, puede implementarse sobre la superficie de distintos biomateriales utilizados en dispositivos médicos.

Referencias

- 1) C.R. Arciola, D. Campoccia, P. Speziale, L. Montanaro, J.W. Costerton, *Biomaterials*, **2012**, 33, 5967-5982.
- 2) M.L. Martín; V. Pfaffen; L.E. Valenti; C. E. Giacomelli, *Colloids Surf., B*, **2018**, 176, 156-164.
- 3) B.A. Snopok, E. V. Kostyukevich, *Anal. Biochem*, **2006**, 348, 222–231.
- 4) M.L. Martín; S. Dassie; L.E. Valenti; C. E. Giacomelli, Inhibiting *Staphylococcus aureus* biofilm formation through a simple surface biofunctionalization strategy. En redacción.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

MODULACIÓN DE PARÁMETROS REDOX EN SITIOS DE COBRE NOVEDOSOS

Szuster Jonathan^a, Zitare Ulises A.^a, Santalla María C.^a Leguto Alcides J.^b, Rebechi Juan P.^b,
Vila Alejandro J.^b y Murgida Daniel H.^a

^aINQUIMAE y Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Pabellón 2, Ciudad Universitaria, 1428 - Buenos Aires, Argentina.

^bInstituto de Biología Molecular y Celular de Rosario (IBR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. Universidad Nacional de Rosario - CONICET, Rosario, Argentina.

Correo electrónico: jszuster@qi.fcen.uba.ar

Introducción

En este trabajo presentamos la caracterización funcional de una serie de sitios de cobre de tipo 1 (T1) novedosos producidos mediante el reemplazo de los bucles que forman el sitio de Cu_A en el fragmento soluble de la subunidad II de la citocromo c oxidasa ba₃ de *Thermus thermophilus* por aquellos que conforman sitios T1 provenientes de distintos organismos tanto procariotas como eucariotas.

Resultados

Estas nuevas variantes presentaron fuertes diferencias en sus espectros electrónicos comparados con aquellos de las variantes con sitios T1 naturales lo cual sugiere fuertes perturbaciones de los mismos. Notablemente todas presentan un comportamiento electroquímico reversible desarrollando un incremento en el potencial de reducción de 100mV respecto de las variedades naturales sin cambiar la identidad de los ligandos de primera esfera de coordinación. El estudio de la cinética de transferencia electrónica (TE) de films proteicos mediante voltametría cíclica en función de la temperatura permitió obtener los valores de energía de reorganización (λ). Estos muestran una fuerte correlación con la longitud de los bucles trasplantados independientemente de la secuencia aminoacídica de los mismos. La caracterización de la cinética de TE se extendió a distintas condiciones de acoplamiento electrónico entre sitio metálico y electrodo como a distintos grados de viscosidad del medio. Esto se logró cambiando el largo del *spacer* (monocapas autoensambladas de tioles) entre la superficie del electrodo y la proteína, y utilizando agentes de *crowding* diferentes como PEG y sacarosa. Esta metodología no solo permitió verificar la existencia de un mecanismo de control friccional de la TE bajo las condiciones de trabajo (distancias de tuneo electrónico de 10-24Å y viscosidades elevadas de hasta 56cP) sino que permitió determinar parámetros de activación específicos del sitio metálico (T1 vs Cu_A) por un lado y específicos de la matriz proteica por otro. Finalmente, se comprobó que estas proteínas químicas son capaces de incorporar ligandos exógenos formando aductos de manera reversible, lo cual pone de manifiesto su potencial como candidatos para generar sensores y/o catalizadores de pequeñas moléculas.

Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo ponen de manifiesto la importancia que presentan tanto de la matriz proteica como de la segunda esfera de coordinación (bucles) del sitio metálico en la determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados a la reacción de TE sentando las bases para poder modularlos y/o manipularlos.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

COMPLEJOS DE RENIO PARA REDUCCIÓN DE CO₂ INMOVILIZADOS EN SUPERFICIES DE ORO. PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS, ESPECTROSCOPIA SFG Y SIMULACION COMPUTACIONAL

Mauricio Cattaneo^a, Laura Kiefer^b, Gebre Sara^b, Aimin Ge^b, Liu Qiliang^b, Facheng Guo^c, Harvey Kelly^c, Pablo Videla^c, Tianquan Lian^b and Víctor S. Batista^c

^aINQUINOVA-UNT-CONICET, Instituto de Química Física, Fac. Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, T4000INI San Miguel de Tucumán, Argentina.

^bDepartment of Chemistry, Emory University, 1515 Dickey Drive, Northeast, Atlanta, Georgia 30322, United States.

^cDepartment of Chemistry and Energy Sciences Institute, Yale University, 225 Prospect Street, New Haven, Connecticut 06520, United States.

mcattaneo@fbqf.unt.edu.ar

La reducción electroquímica de CO₂ impulsada por fuentes de energías renovables, como eólica y solar, es un prometedor camino para la conversión en combustibles o precursores químicos. Los complejos de renio están entre los más eficientes catalizadores homogéneos para convertir CO₂ a CO con alta actividad electrocatalítica.¹ Una estrategia para la reducción electrocatalítica de CO₂ es la funcionalización de electrodos, que combina la estabilidad de sistemas heterogéneos con la alta selectividad de catalizadores moleculares. En este contexto, efectos estructurales y electrónicos en el catalizador en condiciones de trabajo pueden revelar importantes parámetros para el diseño y optimización de materiales catalíticos.²

Reportamos la síntesis y caracterización de nuevos complejos de renio en condiciones homogéneas y heterogéneas. [Re(CO)₃(L)Cl] con L = 3,3'-ditio-bipiridina y 3,3'-tio-bipiridina fueron obtenidos y caracterizados por análisis electroquímicos, espectroscopía SFG (espectroscopía de generación de suma de frecuencias) y modelado computacional, obteniéndose detalles fundamentales de la estructura electrónica, actividad catalítica y orientación del anclaje sobre la superficie del electrodo de oro, reguladas por el diseño del ligando.

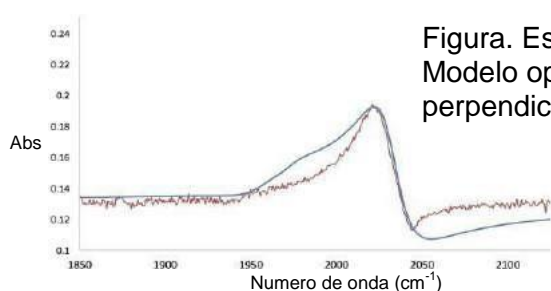
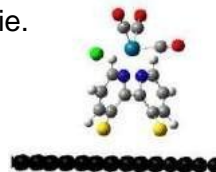


Figura. Espectroscopía SFG para [Re(SS-bpy)(CO)₃Cl]. Modelo optimizado DFT en electrodo metálico perpendicular a la superficie.



Referencias

- 1) Clark, M.L., Cheung, P.L., Lessio, M., Carter, E.A., Kubiak, C.P. *ACS Catal.* **2018**, 8, 2021.
- 2) a) Clark, M.L., Ge, A., Videla, P.E., Rudshiteyn, B., Miller, C.J., Song, J., Batista, V.S., Lian, T., Kubiak, C.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 17643-55. b) Zhanaidarova, A., Osterichter, A.L., Miller, C.J., Jones, S.C., Kubiak, C.P. *Organometallics*, **2019**, Article ASAP, DOI:10.1021/acs.organomet.8b00547.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**EPR EN EL COMPLEJO Co(II)-ACIDO PICOLINICO y Cu(II)-ACIDO PICOLINICO.
ANÁLISIS DE INTERACCIONES MAGNÉTICAS Co(II)-Co(II) y Co(II)-Cu(II)**

Pérez Ana L.¹, Kemmerer Axel¹, Rey Marilyn A.¹, Dalosto Sergio D.³, Ramos Carlos A.²,
Passeggi Mario C. G.^{1,3}, Rizzi Alberto C.¹, Brondino Carlos D.¹

¹*Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Ciudad Universitaria, S3000ZAA Santa Fe, Argentina;*

²

8400 Bariloche, Río Negro, Argentina; ³Instituto de Física del Litoral, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

laura 24_89@hotmail.com

Introducción. La caracterización fisicoquímica de complejos de metales de transición paramagnéticos, como Cu(II) y Co(II), es de mucho interés ya que forman parte de muchos sistemas biológicos de importancia central en la naturaleza y además presentan aplicación como materiales magnéticos moleculares, área que se está desarrollando ampliamente en la actualidad. Los estudios magnéticos en estos compuestos proveen información sobre la estructura electrónica y las interacciones entre iones y permiten establecer correlaciones entre magnetismo y estructura.

En este trabajo se sintetizó y cristalizó un complejo puro de Co(II) con ácido picolínico (piridina-2-ácido carboxílico) y se generaron sistemas dopados de Cu(II) en matrices de Zn(II) y Co(II) utilizando el mismo ligando. Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética y mediciones de EPR en muestras de polvo y monocristal para los compuestos, junto con cálculos computacionales, lo que permitió evaluar interacciones magnéticas Co(II)-Co(II) y Co(II)-Cu(II).

Resultados y Conclusiones. El objetivo de este trabajo consistió en estudiar las propiedades magnéticas de un compuesto de Co(II) puro y cómo una impureza de Cu(II), que relaja lentamente, interrumpe la interacción de intercambio Co(II)-Co(II). Los iones Co(II) tienen una configuración de alto espín y forman cadenas estructurales en las que los centros metálicos están unidos por un doble puente de hidrógeno simétrico. Las mediciones magnéticas y los cálculos computacionales junto con las mediciones de EPR demostraron que este camino químico transmite interacciones de intercambio antiferromagnéticas débiles ($J = -1.07 \text{ cm}^{-1}$). Cuando este compuesto está dopado con iones Cu(II), las cadenas estructurales de Co(II) se interrumpen por la presencia de la impureza. El experimento de EPR de monocristal realizado en el compuesto de Co(II) dopado con Cu(II) reveló la presencia de interacciones de intercambio Cu(II)-Co(II) muy débiles ($|J| = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$). Para poder evaluar dicha interacción se utilizaron también datos extraídos de las mediciones de monocristal del mismo complejo de Zn(II) dopado con Cu(II).

El estudio confirmó que los cambios estructurales experimentados por los caminos químicos que unen los iones Co(II) cuando se dopan con una impureza de Cu(II) (pérdida de simetría del camino químico de superintercambio) son la razón principal de la drástica disminución del valor de la constante J de acoplamiento de intercambio.



CARACTERIZACIÓN DE AGENTES DE SEPARACIÓN A PARTIR DE RESIDUOS AGRÍCOLAS DE COSECHA (RAC): EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CO₂ POR DESORCIÓN EN LECHO FIJO

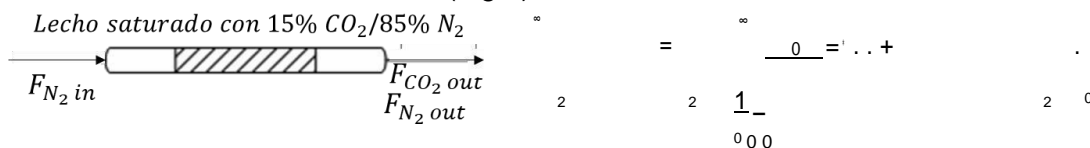
Marcial, Facundo¹, Aroz, M. Emilse¹, Avila, Adolfo M.¹

¹ INQUINOA, Universidad Nacional de Tucumán, CONICET, DIPyGI-FACET-UNT, Av. Independencia 1800, C.P. 4000 San Miguel de Tucumán, Argentina.

*aavila@herrera.unt.edu.ar

INTRODUCCIÓN: El objetivo de este trabajo es el desarrollo y la evaluación de materiales que puedan actuar como agentes de separación en la captura de CO₂ tanto en gases de postcombustión como en procesos de purificación de biogás para obtener gas natural renovable o biometano. Se evaluaron experimentalmente tres tipos de materiales con técnicas de lecho fijo que permiten su desarrollo y optimización para funcionar como agentes de separación. Se puso especial énfasis en la caracterización de materiales carbonosos (biocarbón) en base a residuos de biomasa con un alto potencial para ofrecer alternativas sustentables en procesos de separación.

RESULTADOS: El cálculo de la capacidad de adsorción ($q^*_{CO_2}$) se obtuvo del siguiente balance de materia, teniendo en cuenta la curva de desorción obtenida con la señal normalizada del detector (Fig.1).



Para evaluar la efectividad y la exactitud del método desarrollado en este trabajo, se compararon las estimaciones de las capacidades de adsorción de CO₂ con las isotermas de adsorción correspondientes, evaluadas por método volumétrico en un sortómetro (Micrometrics ASAP 2020) (Fig. 2).

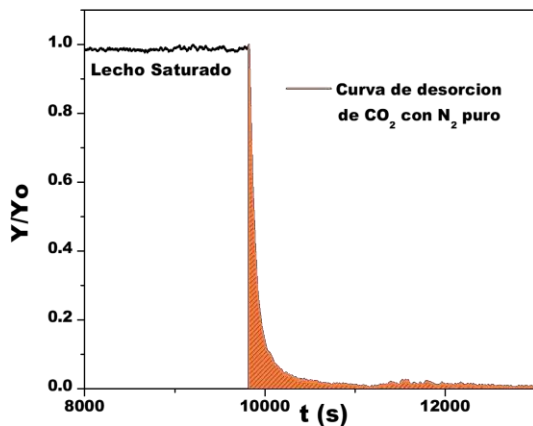


Fig. 1. Curva de desorción de CO₂ con corriente de N₂ puro

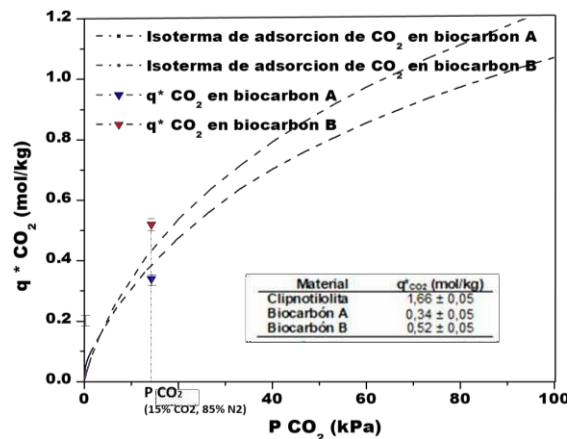


Fig. 2. Isotermas de adsorción de CO₂ en biocarbón a 35°C

CONCLUSIONES: Se desarrolló un método efectivo mediante desorción en lecho fijo que permite estimar capacidades de adsorción de CO₂ para la evaluación comparativa de materiales adsorbentes para su desarrollo tecnológico como agentes de separación en la captura de CO₂.



EFFECTO DEL TITANIO EN ESPINELAS DE ALTO POTENCIAL. MEDIDAS DE ABSORCIÓN DE RAYOS X EN CONDICIONES DE OPERACIÓN

Gómez Sofía¹, Sanservino Miguel A.¹, Jori Khalil¹, Giovanetti Lisandro J.¹, Thomas Jorge E.¹, Azevedo Gustavo², Requejo Felix G.¹ y Visintin Arnaldo¹.

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina

²Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Campinas, SP, Brazil
sofiagomez@infita.unlp.edu.ar

Introducción

Dentro de los materiales que conforman el cátodo en las celdas de ión-litio, aquellos con estructura tipo espinelas se destacan por su bajo costo, abundancia, baja toxicidad y densidad de energía (147 mAh/g) a altos potenciales de trabajo (5 Voltios) [1, 2]. En particular, la espinela $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ posee dos estructuras denominadas: ordenada (P4332) y desordenada (Fd-3m), esta última presenta un mejor comportamiento electroquímico, debido al aumento del coeficiente de difusión del Li^+ [3]. Con el objetivo de mejorar el desempeño tanto electroquímico como estructural de este material se estudió el efecto de la sustitución parcial con Ti, obteniéndose una estequiometría $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.49}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$. Además de la caracterización electroquímica, se realizaron experimentos de absorción de rayos X (XAS) in-operando sobre los bordes K del Ni y Mn para estudiar el comportamiento de estos durante la descarga, debido a que estos elementos son responsables de las reacciones redox que aportan a la capacidad de almacenamiento de iones Li.

Resultados y Conclusiones

Los resultados electroquímicos evidencian que el material que contiene Ti posee una capacidad específica mayor a la espinela sin Ti, aumentando su capacidad de ciclado de carga-descarga galvanostática durante 175 ciclos. Por otro lado, la caracterización in-operando mediante absorción de rayos X durante la descarga de la celda realizada en la línea DXAS del LNLS, da indicios de que en el cátodo los átomos de Ni presentan un mayor cambio en su estructura electrónica respecto al mostrado por los átomos de Mn. Se realizaron también medidas ex-situ en el borde K del Ti con el fin de estudiar la influencia de la inclusión de este en el aumento de la durabilidad de la celda.

Referencias

- 1) Julien C. M., Mauger A., *Ionics*, **2013**, 19 (7), 951-988.
- 2) Noguchi T., Yamazaki I., Numata T., Shirakata M., *Ionics*, **2011**, 17 (5), 383-389.
- 3) Yi T., Xie Y., Ye M., Jiang, L., Zhu, R., Zhu, Y., *Ionics*, **2011**, 17 (5), 383-3

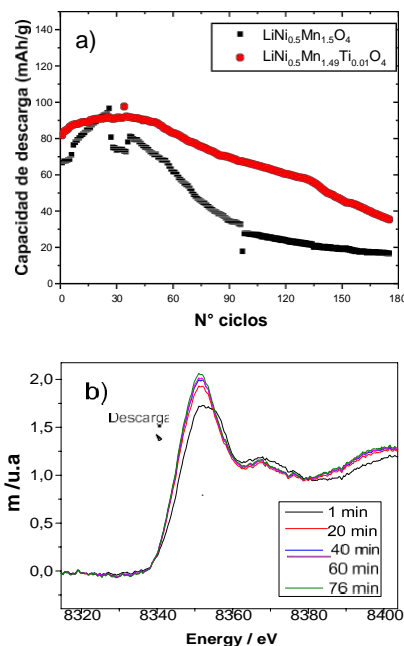


Figura 1. a) Ciclado galvanostático de carga-descarga. b) XANES del borde K del Ni durante una descarga.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

POLIPIRIDINAS DE RUTENIO PUENTEADAS POR CIANURO: DE SOLUCIÓN A INTERFACES

Aramburu-Troselj Bruno M., Cadranel Alejandro y Baraldo Luis M.

Ciudad Universitaria Pab. II, C1428EHA Ciudad Autónoma de Buenos Aires
bruno.aramburu@qi.fcen.uba.ar

Las polipiridinas de rutenio y sus derivados se encuentran entre los complejos de coordinación más estudiados,¹ gracias a su estabilidad térmica y fotoquímica, absorción intensa en el visible y tiempos de vida de emisión lo suficientemente largos para dar lugar a reacciones de transferencia de electrones y/o energía.² En 1991, O'Regan y Grätzel informaron el primer ejemplo de celda solar sensibilizada por colorantes, empleando una polipiridina de rutenio puenteada por cianuro.³ A partir de entonces, se han multiplicado los esfuerzos por mejorar los rendimientos de estos dispositivos desde diversas áreas de la fisicoquímica.⁴

En esta presentación se expondrán brevemente los resultados concernientes a la dinámica de estados excitados en la escala temporal entre pico- y nanosegundo de complejos de fórmula $[\text{Ru}(\text{tpX})(\text{bpy})(\mu\text{NC})\text{Ru}(\text{L})_4]^{2+}$ (tpX = tpy, 2,2':6',2''-terpiridina o tpm, tris(1-pirazolil)metano; L = py, piridina o MeOpy, 4-metoxipiridina). Los complejos presentan emisión dual por excitación a 387 o 505 nm, y espectros diferenciales de decaimiento asociados diferentes según la configuración electrónica, siendo éstos consistentes con sus tiempos de vida de emisión. Esta dinámica ya ha sido observada en complejos análogos,⁵ y da lugar a interacciones de valencia mixta fotoinducida moduladas por el carácter aceptor/donor de L.

Por último, se expondrán los resultados hallados al ensamblar celdas solares con los complejos $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dcbpy})(\mu\text{NC})\text{Ru}(\text{L})_4]^{2+}$ (dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina), mediante diversos experimentos (ver tabla).⁶ El rendimiento global de la celda resulta ser el compromiso entre la fuerza impulsora para la regeneración del sensibilizador a través del mediador I^-/I_3^- , la cual varía en 0,3 eV entre py y MeOpy, y la velocidad de recombinación hacia el sensibilizador del electrón inyectado a la banda de conducción de TiO_2 .

Sensibilizador	Voc (Vpp)/ mV	Jsc (Jpp)/ mA.cm ⁻²	ff	IPCE (%)	η (%)
L = py	594 (449)	1,83 (1,58)	0,65	51,2	0,71
L = MeOpy	413 (309)	0,75 (0,6)	0,59	14,8	0,18

Parámetros obtenidos de curvas FV para DSSCs empleando ambos sensibilizadores, e IPCE porcentual a 500 nm.

Referencias

- (1) Lewis, N. S.; Nocera, D. G., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2006**, 103, 15729–15735.
- (2) Caspar, J. V; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5583–5590.
- (3) O'Regan, B.; Grätzel, M., *Nature*, **1991**, 353, 737–740.
- (4) Ardo, S.; Meyer, G. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 115–164.
- (5) Oviedo, P. S.; Pieslinger, G. E.; Baraldo, L. M.; Cadranel, A.; Guldi, D. M., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 3285–3291.
- (6) Li, L. L.; Chang, Y. C.; Wu, H. P.; Diao, E. W. G., *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2012**, 31, 420–467.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

Inmovilización de nanopartículas de hierro cerivalente en quitosano para remoción de U(VI) en agua.

Rychluk Ignacio^{1,2}, Montesinos Nahuel^{2,3} García Rodenas Luis⁴ y Quici Natalia^{2,3}.

¹IS, CNEA-UNSAM, Av. Gral Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina.

²DQRA, CNEA-CONICET, Av. Gral Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina.

³Centro Tecnologías Químicas, FRBA-UTN, Medrano 951, 1179, CABA, Argentina.

⁴GQ, CNEA, Av. Gral Paz 1499, 1650, San Martín, Bs.As., Argentina.
danielrychluk@gmail.com

Introducción

La remoción de U(VI) presente en agua como consecuencia de la actividad nuclear es de relevancia ambiental. Las nanopartículas (NPs) de hierro cerivalente (FeNPs) son efectivas para la remoción de uranio y otros contaminantes, pero su separación del medio luego del tratamiento encarece el proceso. En este contexto, la inmovilización de FeNPs se presenta como una alternativa para mejorar el proceso de remoción.

Resultados

Se sintetizaron nanocompuestos (NCs) de FeNPs inmovilizadas en matrices de quitosano (QS). Se obtuvieron esferas milimétricas con aglomerados micrométricos de NPs aleatoriamente distribuidos, según pudo observarse por SEM-EDS. Por DRX se determinó la fase α -Fe como dominante en los NCs sólo en presencia de carboximetilcelulosa (CMC). Por FTIR, los corrimientos observados de las bandas correspondientes a los grupos O-H, C-N y N-H del QS y CO⁻ de CMC indicaron un fuerte anclaje superficial de ambos sobre la superficie de las FeNPs.

Los NCs fueron probados para la remoción de U(VI) en agua evaluando el efecto del pH, el oxígeno disuelto (OD) y la carga de FeNPs. Se concluyó que la remoción de U(VI) por el QS se basa en el proceso de adsorción sin influencia del pH. En el caso de las FeNPs, el mecanismo es la reducción de U(VI) a U(IV) siendo este proceso poco eficaz a pH alcalino (Figura 1).

En el caso del efecto de la concentración de OD, se observó una mejora en la eficiencia de remoción tanto para los NCs como para las FeNPs libres.

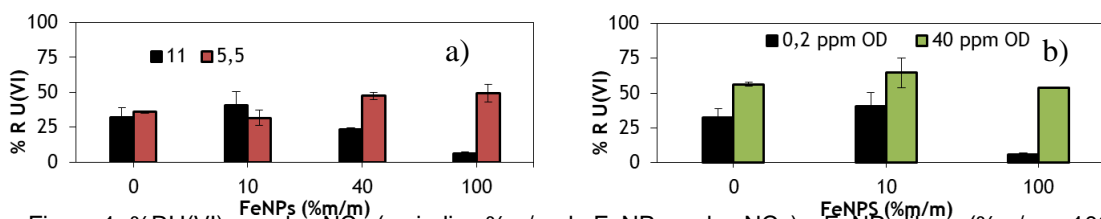


Figura 1: %RU(VI) para los NCs (se indica %m/m de FeNPs en los NCs) y FeNPs libres (%m/m = 100) a t = 60 min para: a) pH 5,5 y 11 en medio anóxico (OD = 0,2 ppm) y b) a pH 11 para OD = 0,2 y 40 ppm.

Conclusiones

Se logró inmovilizar exitosamente FeNPs desarrollando NCs que conservaron la fase de α -Fe sólo en presencia de CMC. Los NCs fueron capaces de remover U(VI), con mejor desempeño a pH ácido y mayor proporción NPs. La presencia de OD tuvo un efecto beneficioso, aunque se requieren estudios complementarios que permitan determinar con mayor precisión el mecanismo principal de remoción.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

METODO PARA RECUBRIR “UPCONVERTING NANOPARTICLES” CON SiO_2 EMPLEANDO HEXAMETAFOSFATO DE SODIO COMO AGENTE ACOPLANTE

Torresan Ma. Fernanda¹, Parra-Florez Loreiny², Sorbello Cecilia², Etchenique Roberto² y Wolosiuk Alejandro¹.

¹Gerencia Química, CNEA, CONICET. Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina

²INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Pabellon 2, Ciudad Universitaria, AR- 1428 Buenos Aires, Argentina

fertorresan@gmail.com

Introducción: El fenómeno de -Upconversion (UC) se refiere a un proceso de óptica no lineal dado por la absorción de múltiples fotones de baja energía (IR cercano) lo cual lleva a la emisión de fotones en la región UV/Vis. La emisión más eficiente tipo UC se da en sólidos dopados con lantánidos trivalentes o iones de tierras raras que poseen niveles de energía tipo escalera [1]. Las nanopartículas -Upconverting (UCNPs) más estudiadas por su alta eficiencia de emisión, constan de una red hospedadora de NaYF_4 dopada con Yb^{3+} y Er^{3+} . Sus principales aplicaciones están en los campos de biomarcadores celulares, sensores, microscopía de fluorescencia y liberación controlada de drogas, para lo cual es preciso que dichas partículas presenten alto grado de hidrofiliidad y baja toxicidad [2]. Una alternativa para ello es recubrir las UCNPs con una capa de SiO_2 . Hay casos en los cuales la superficie de las NPs puede ser recubierta directamente con SiO_2 por afinidad química superficial. Sin embargo, existen otras NPs cuyas superficies no poseen afinidad química con los precursores de SiO_2 o no pueden ser dispersadas en etanol o agua (medio Stober), como es el caso de las UCNPs sintetizadas por el método de termólisis que presentan un recubrimiento superficial de moléculas hidrofóbicas. En este trabajo se buscó primero modificar la superficie de las UCNPs con moléculas hidrofílicas que constituyan una superficie químicamente afín para su recubrimiento con sílica.

Resultados: Se sintetizaron UCNPs de NaYF_4 : Er^{3+} (2%), Yb^{3+} (35%) @ NaYF_4 , mediante el método de termólisis [3]. En primer lugar se logró el intercambio de ligando superficial de las UCNPs, reemplazando las moléculas de oleato por el anión hexametafosfato obteniendo dispersiones coloidales estables. En un segundo paso se recubrieron estas partículas con una capa de sílica mesoporosa, empleando un procedimiento de tipo Stober con el surfactante CTAB como molde formador de poros [4]. Se observó un recubrimiento uniforme sobre las UCNPs. Cabe mencionar además, la ausencia de nucleación secundaria de sílica pura. Por otra parte, las propiedades ópticas de las UCNPs se mantuvieron luego del recubrimiento con sílica.

Conclusiones: Se logró exitosamente la síntesis de partículas híbridas con propiedades ópticas de -upconversion recubiertas de SiO_2 mesoporoso.

Referencias:

- 1) Haase, M.; Schafer, H., *Angew. Chem.*, **2011**, 50, 5808 – 5829.
- 1) C. Altavilla, Ed., Upconverting Nanomaterials. Perspectives, synthesis and applications, in *Nanomaterials and their applications*, CRC Press, 2017.
- 2) He, S.; Krippes, K., Ritz, S.; Chen, Z.; Best, A.; Butt, H.J.; Mailänderab, V.; Wu, S., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 431-434.
- 3) Marchena, M. H.; Granada, M.; Bordoni, A. V.; Joselevich, M.; Troiani, H., Williams, F. J.; Wolosiuk, A., *J. Solid State Chem.*, **2012**, 187, 97-102.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

MEDICIÓN E INTERPRETACIÓN DE ESPECTROS DE FLUORESCENCIA EN CONDICIONES DE ELEVADA ABSORBANCIA

Zelcer, Andrés¹, Rodríguez, Hernán B.² y Mirenda, Martín^{3 1}

CIBION-CONICET, Godoy Cruz 2390, C1425FQD CABA, Argentina

² INIFTA-CONICET-FCE-UNLP, Diagonal 113 y 64 S/N, B1904DPI La Plata, Bs. As., Argentina

³ GQ-CAC-CNEA-CONICET, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, Bs. As., Argentina

e-mail: mirenda@cnea.gov.ar

Introducción. La fluorescencia constituye una herramienta analítica fundamental para investigar tanto propiedades moleculares como interacciones intermoleculares.¹ La medición e interpretación de espectros de fluorescencia en condiciones de elevada absorbancia no resulta sencilla debido a los efectos de filtro interno.² En el presente trabajo se plantean diferentes estrategias para lidiar de manera cuantitativa con estos efectos.

Resultados. Se presenta por primera vez la siguiente ecuación fundamental:

$$dL_{p,G}^{obs}(\lambda, \lambda_0, C, R) = A_G \cdot E_{p,x}^0(\lambda, R) \cdot f_x(\lambda, C) \cdot \Phi_{F,cor} \cdot \bar{L}_p(\lambda) \cdot \gamma_G(\lambda, \lambda_0, C, R) \cdot \left[\frac{1}{1 - \chi_G(\lambda, C, R)} \right]_1 d\lambda$$

que describe de manera conveniente el flujo fotónico de fluorescencia, $dL_{p,G}^{obs}(\lambda, \lambda_0, C, R)$, que emerge de una muestra de concentración C en una configuración geométrica de medición G .

$f_x(\lambda_0, C)$ es el factor de absorción en la dirección de excitación; $\Phi_{F,cor}$ es el rendimiento cuántico de fluorescencia sin efectos

de re-absorción y re-emisión; $\bar{L}_p(\lambda)$ es el espectro de emisión del fluoróforo

normalizado a área unitaria; A_G es un factor que contempla el elemento de superficie a través del cual pasan los fotones emitidos provenientes del volumen de detección; $\gamma_G(\lambda_0, \lambda, C, R)$ es una función que contempla el efecto de la re-absorción

sobre el espectro de fluorescencia y $\left[\frac{1}{1 - \chi_G(\lambda, C, R)} \right]_1$ es el cociente entre la

fluorescencia total y la primaria (aquella proveniente de la excitación original) en la configuración G . El trabajo incluye ejemplos de aplicación de este tratamiento matemático para corregir efectos de filtro interno, donde se discuten las condiciones geométricas más adecuadas para la adquisición de espectros de fluorescencia.

Conclusiones. Se obtuvo un tratamiento matemático general para describir la emisión fluorescente de muestras con elevadas absorbancias.

Referencias

- 1) Rodríguez, H. B.; Mirenda, M.; Lagorio, M. G.; San Román, E. *Acc. Chem. Res.*, **2019**, 52, 110-118.
- 2) Krimer, N. I.; Rodrigues, D.; Rodríguez, H. B.; Mirenda, M. *Anal. Chem.*, **2016**, 89, 640-647.
- 3) Zelcer, A.; Rodríguez, H. B.; Mirenda, M. Capítulo en *Annual Reviews in Fluorescence 2018*, Ed. Chris. Geddes, Springer, **bajo revisión**.

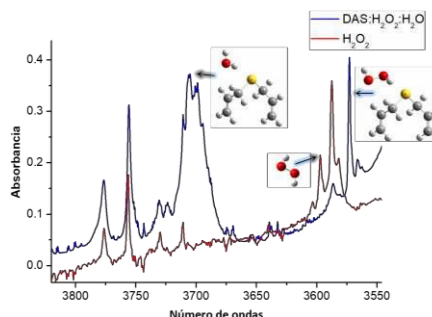


AISLAMIENTO DE COMPLEJOS MOLECULARES ENTRE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y H₂O, H₂O₂ Y RADICAL OH

Arango Hoyos, Bryan E. y Romano Rosana M.

CEQUINOR (CONICET-UNLP, asociado a CIC), Blvd. 120 N° 1465, La Plata, (1900),
Argentina.
romano@quimica.unlp.edu.ar

En este trabajo se presenta el aislamiento en matriz de Ar a temperaturas criogénicas, y posterior caracterización y estudio vibracional por espectroscopia FTIR, de complejos moleculares 1:1 formados entre un compuesto orgánico volátil (COV) conteniendo átomos de azufre (sulfuro de dialilo, DAS, y tiopropionato de S-alilo, SATP) y especies capaces de formar puentes de hidrógeno (H₂O₂, H₂O y radical OH). Las investigaciones se realizan en el marco de un proyecto dedicado al estudio de reacciones de interés atmosférico en diferentes condiciones: en fase gaseosa, en matrices de gases inertes, en microgotas en levitación.¹ Los complejos moleculares formados entre los reactantes, también denominados complejos -prerreactivos, cumplen un rol fundamental como iniciadores de una reacción, pudiendo condicionar los mecanismos y productos formados.² Las reacciones entre el radical OH y un COV son de gran importancia atmosférica. En este trabajo el radical OH se formó mediante la fotólisis del peróxido de hidrógeno en fase gaseosa, que fue obtenido por calentamiento de un aducto cristalino 1:1 (NH₂)₂C=O:H₂O₂. Dependiendo de las condiciones experimentales, pueden obtenerse también moléculas de H₂O, producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno. Es por ello que se realizaron experiencias depositando mezclas de COV:H₂O₂ (en ausencia y en presencia de radiación) y COV:H₂O diluidas en Ar en una ventana enfriada a aproximadamente 10 K. A partir de la comparación de las diferencias encontradas en los espectros FTIR de las mezclas con respecto a los espectros de los monómeros con las calculadas con métodos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad fue posible asignar las señales a los complejos DAS...H₂O, DAS... H₂O₂, DAS...HO, SATP...H₂O, SATP .. H₂O₂ y SATP ...HO.



Agradecimientos: Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP (X/684), al CONICET y a la ANPCyT (PICT2014-3266) por el apoyo financiero.

Referencias

- 1) Tobón, Y. A., Seng, S., Picone, A. L., Bava, Y. B., Juncal, L. C., Moreau, M., Romano, R. M., Barbillat, J., Sobanska, S., *J. Raman Spectrosc.*, **2017**, 48, 1135–1137.
- 2) Picone, A. L., Della Védova, C. O., Willner, H., Downs, A. J., Romano, R. M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 563–571.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**PROPIEDADES OPTICAS Y MORFOLOGICAS DE NANOHILOS DE ZnO:
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DEL TRATAMIENTO TERMICO**

Zelaya, M. Priscila¹, Vega, Nadia², Comedi, David¹ y Tirado, Mónica¹

¹NanoProject, INFINOA, FACET, UNT-CONICET, Av. Independencia 1800, S.M. de Tucumán, Tucumán.

²INQUINOA, FBQF, UNT-CONICET, Ayacucho 471, S. M. de Tucumán, Tucumán.
pzelaya@herrera.unt.edu.ar

Introducción: El ZnO es un semiconductor de banda ancha directa (~3,3eV), con alta energía de ligación excitónica (60meV) y una gran facilidad para su nanoestructuración, lo que le confiere propiedades prometedoras para su aplicación en optoelectrónica, celdas solares y biosensores. La obtención de micro y nanoestructuras mediante la síntesis hidrotérmica está en auge debido a su gran control, rendimiento, sencilla manipulación y baja contaminación ambiental.

Resultados: Se obtuvieron nanohilos (NHs) de ZnO sobre sustratos de Si conductores mediante síntesis hidrotérmica. Se realizaron medidas de espectroscopía de fotoluminiscencia (FL) a temperatura ambiente en NHs de ZnO sin tratamiento térmico (TT) y en NHs de ZnO con TT (tratamiento realizado en un horno a presión ambiente y en atmósfera ambiente) a diferentes temperaturas. El estudio morfológico de las nanoestructuras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido.

Temperatura Tratamiento Térmico (TT °C)	Emisión en el Visible (eV)					Emisión en el UV (eV)	Diámetro promedio (nm)
Sin TT	1.84	2.08	2.24	-	-	3.24	229
250	1.83	2.06	2.25	-	-	3.24	328
450	1.83	2.03	2.05	2.20	2.23	3.25	332
650	1.83	1.88	2.00	2.08	2.22	3.25	603

Conclusiones: Mediante un proceso de deconvolución, se determinaron las componentes de las bandas de emisión obtenidas en los espectros de FL, las cuales podrían estar asociadas a diferentes tipos de defectos en las nanoestructuras:

Emisión ~ 1.8 eV: probablemente originada por defectos relacionados con el exceso de oxígeno, posiblemente debido a complejos de zinc vacantes.

Emisión ~ 2 eV: se deben a la presencia de Zn(OH)₂ o grupos OH que surgen del método de síntesis por vía húmeda, en lugar del oxígeno intersticial (comúnmente asumido para crecimientos desde el vapor).

Emisión ~ 2.2 eV: quizás se originó a partir de defectos en la superficie.

Emisión Ultravioleta: se asocia a transiciones excitónicas del ZnO bulk.

Paralelamente al incremento de la temperatura del TT se produjo un aumento en los diámetros de los NHs pudiendo deberse a procesos de relajación de tensiones en las estructuras y de reordenamiento de los átomos.

Referencias

- 1) L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, *Nano Lett.* **2005**, 5, 1231.
- 2) L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, *Materials Today*, **2007**, 10, 5.



FILMANDO UNA PELÍCULA MOLECULAR: LA DIFRACCIÓN DE ELECTRONES ULTRARRÁPIDA, UNA TÉCNICA EMERGENTE PARA EL ESTUDIO DE LA DINÁMICA ESTRUCTURAL DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Corthey, Gastón

Instituto de Nanosistemas (INS), Universidad Nacional de San Martín, Av. 25 de Mayo 1021, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina
gcorthey@unsam.edu.ar

Ver el movimiento de los átomos durante una reacción química ha sido desde siempre el experimento soñado en química que ahora es posible mediante el desarrollo de diferentes técnicas experimentales. Mientras que las espectroscopías ópticas pueden entregar valiosa información acerca de la dinámica de la estructura electrónica durante una reacción química, sólo son sensibles a la estructura atómica de forma indirecta ya que, para ello, es necesario utilizar radiación electromagnética con una longitud de onda similar a las distancias interatómicas que se quieren resolver. Ya que los cambios en las posiciones de los átomos durante una reacción se encuentran en la escala del sub-angstrom, se deben utilizar rayos X o electrones para poder estudiar la dinámica estructural. Y esta radiación debe estar disponible en forma de pulsos con una duración del orden de 100 fs, el dominio temporal donde ocurren las reacciones químicas [1]. Las fuentes de rayos X que cumplen estos requisitos son los láseres de electrones libres (FELs, *free electron lasers*), con kilómetros de longitud y costos del orden de 10^9 USD. Una excelente alternativa a estas instalaciones es la difracción de electrones ultrarrápida, una técnica que puede ser implementada sobre una mesa de laboratorio con costos más de cuatro órdenes de magnitud menores y performance similar para muchos sistemas, sin el limitante del daño por radiación que acompaña a los rayos X. Aquí discutiremos los detalles experimentales de este método y presentaremos algunos ejemplos de estudios de la dinámica ultrarrápida de reacciones químicas [2,3] y transiciones de fase [4] mediante la combinación de difracción de electrones y espectroscopía de absorción UV/Vis resuelta en el tiempo. Además, presentaremos los planes para la implementación de esta línea de investigación en el Instituto de Nanosistemas (INS) de la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM).

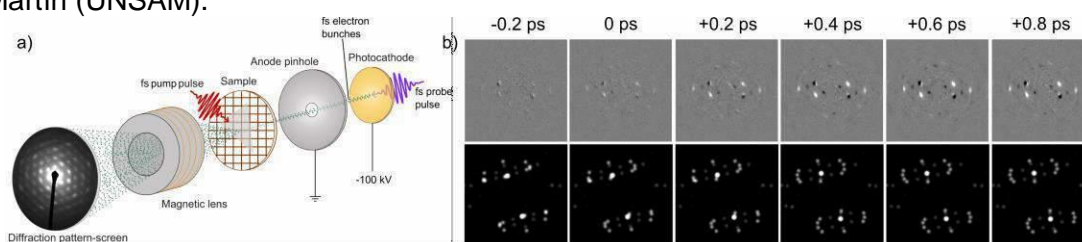


Fig. 1. a) Esquema del experimento de difracción de electrones resuelta en el tiempo. b) Dinámica estructural de la transición de fase fotoinducida en $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$, adaptado de ref. 4.

Referencias

- 1) Miller, R. J. D. *Science*, **2014**, 343, 1108–1116.
- 2) Xian, R. et al. *Nat Chem*, **2017**, 9, 516–522.
- 3) Siddiqui, K. M. et al. *CrystEngComm*, **2016**, 18, 7212–7216.
- 4) Ishikawa, T.; et al. *Science*, **2015**, 350, 1501–1505.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SOBRE LA LEY CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

Regazzoni Alberto E.^{1,2}

¹Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Bs. As.

²Instituto Sabato, UNSAM-CNEA.

e-mail: regazzon@cnea.gov.ar

La adsorción de solutos en interfaces sólido/solución es un tema de mucha relevancia en varios campos de aplicación; estos abarcan desde la purificación de aguas hasta la química analítica. Desde el punto de vista práctico, no sólo afinidad y capacidad son factores centrales, además lo es la cinética de adsorción. De hecho, esta última puede limitar la eficiencia global de los procesos de tratamientos de agua y la respuesta de un sensor.

La ley de pseudo-segundo orden (LPSO), propuesta por Ho y McKay,¹ es sin lugar a dudas la más popular entre las que se emplean para describir la cinética de adsorción; el trabajo original ha sido citado más de 8000 veces.² Esta es simple y ha sido usada para dar cuenta de la velocidad de adsorción en innumerables sistemas sólido/solución, independientemente del fenómeno que impulsa la adsorción. Tal vez, el éxito de esta ley reside en la dificultad matemática para integrar la ecuación diferencial que resulta del simple, pero conceptual, modelo de Langmuir.

En este trabajo se presenta la forma integrada del modelo cinético de adsorción de Langmuir, y sus predicciones son empleadas para evaluar la consistencia de la LPSO. Se muestra que éstas son también descritas por la LPSO, con valores de $r^2 > 0.995$. Sin embargo, los valores de la constante cinética que resultan de la LPSO dependen fuertemente de las condiciones experimentales de partida (i.e., de los valores iniciales de concentración y del número de sitios disponibles). Esto refleja la naturaleza empírica de la LPSO, y pone en duda los valores de las constantes cinéticas que derivan de su aplicación, incluyendo energías de activación. La extrapolación de estos valores a condiciones de proceso es, indudablemente, más que incierta.

Las observaciones anteriores alertan, además, sobre el significado de los análisis basados en r^2 ; los buenos coeficientes de determinación que se obtienen son el resultado de la insensibilidad del formalismo lineal de la LPSO. Ciertamente, el uso extendido de modelos que carecen de sentido físico, y que sólo ajustan los resultados experimentales, conspira en contra del desarrollo de representaciones conceptuales.

Referencias

- 1) Ho, Y.S., McKay, G., *Process Biochem.*, **1999**, 34, 451-465.
- 2) *Base Scopus*



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE LA RECONSTRUCCION DE MONOCRISTALES DE MAGENTITA 001: SUPERFICIE MODELO PARA LA INCORPORACION DE METALES INDIVIDUALES

Grumelli Doris^{1*}, Wiegmann Tim², Barja Sara.³, Reikowski Finn², Maroun Foad⁴,
Allongue Phillipe⁴, Kern Klaus⁵, Magnussen Olaf²

¹Instituto Nacional de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata- La Plata- Argentina

²Christian-Albrechts-Universität zu Kiel- Kiel- Alemania

³Centro de Física de los Materiales- San Sebastián- España

⁴Laboratoire de Physique de la Matière Condensée- París- Francia

⁵Max Planck Institute for Solid State Research- Stuttgart-Alemania

*doris@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

La superficie de monocristales de magnetita con la orientación 001 (Fe_3O_4 001) revisten gran importancia dado que la reconstrucción de dicha superficie permite alojar átomos individuales con alta estabilidad aun luego de calentamientos.^{1,2} Esto convierte a $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ en una superficie modelo para el estudio de catalizadores formados por átomos individuales² y aunque si bien dicha estabilidad ha sido estudiada en fase gaseosa³, nada ha sido investigado aun en las condiciones de electrocatálisis.

Resultados y Conclusiones

En este trabajo se muestra un estudio detallado de la estabilidad electroquímica de la reconstrucción superficial ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° de monocristales de $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ estudiados por difracción de rayos X superficial (SXRD) in situ. Los experimentos fueron llevados a cabo en el la línea ID03 del acelerador de partículas de *European Synchrotron Research Facilities* (ESRF). Mediante dichas mediciones hemos podido demostrar que es posible transferir muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ - ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° desde ultra alto vacío (UHV) al setup experimental sin pérdida de la reconstrucción y que es estable en una amplia ventana de potencial (-0.2 to 0.9 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$), incluyendo la región de la reacción de evolución de oxígeno (OER)⁴. Solamente a potenciales inferior a -0,6 V ocurre un levantamiento irreversible de la reconstrucción. Esto abre las puertas a explotar las propiedades superficiales de magnetita como molde para alojar metales individuales con aplicaciones en electrocatálisis.

Referencias

- 1) M. W. Louie and A. T. Bell, Phys. Rev. B, **2015**, 92, 075440.
- 2) R. Bliem, J. van der Hoeven, A. Zavodny, O. Gamba, J. Pavelec, P.E. de Jongh, Mi. Schmid, U. Diebold, and G. S. Parkinson, Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 13999.
- 3) B. Arndt, R. Bliem, O. Gamba, J. van der Hoeven, H. Noei, U. Diebold, G. S. Parkinson, A. Stierle. Surface Science, **2016**, 653, 76.
- 4) T. Wiegmann, S. Barja, F. Reikowski, F. Maroun, P. Allongue, K. Kern, O. M. Magnussen, D. Grumelli -*in preparati* ”



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

MATERIALES DERIVADOS DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN (MOFs) PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

Ana Katherine Díaz-Durán,^{1,2} Federico A. Viva^{1,2} y Federico Roncaroli^{1,2}

¹Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes,

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET),

*email: diaz@tandar.cnea.gov.ar

Las celdas de combustible tipo PEM (*proton-exchange-membrane*) funcionan a baja temperatura (50–100 °C), empleando H₂ y O₂, y son una alternativa al uso de combustibles fósiles. Los polímeros de coordinación (Metal Organic Frameworks, MOFs), están formados por centros metálicos coordinados por ligandos puente formando estructuras mono-, bi- o tridimensionales porosas y usualmente cristalinas.

Se sintetizaron carbones dopados con N a partir de tres MOFs, un polímero de coordinación lineal y un complejo todos de Co. Con el fin de facilitar la formación de sitios CoN₄ y átomos de N piridínicos en la superficie, se emplearon cinco ligandos: 2-metilimidazol, nicotinato, 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato, pirazindicarboxilato y pirazincarboxilato. Los productos obtenidos se pirolizaron a 700 °C o 900 °C, durante este tratamiento, los ligandos generaron una matriz carbonosa y los iones Co²⁺ fueron reducidos a nanopartículas metálicas. Finalmente mediante un tratamiento ácido (0.5 M H₂SO₄) se eliminaron las partículas metálicas dejando poros nanométricos accesibles al solvente. Los nuevos materiales así preparados se caracterizaron por técnicas espectroscópicas (Raman, XPS, EDX). Las microscopías electrónicas (TEM y SEM) revelaron distintas morfologías (esponjas, varas, poliedros y esferas) dependiendo del ligando empleado, con poros de 3 – 100 nm, confirmado por porosimetría de absorción de N₂.

El catalizador de mayor actividad frente la Reacción de Reducción de O₂ (ORR) fue el derivado de Co pirazindicarboxilato (700 °C), obteniéndose los parámetros electrocinéticos: $E_{eq} = 0.907$ V vs RHE (1.0 V para Pt), $j_o = 10$ cm², pendiente de Tafel = 82 mV dec⁻¹, 10% rendimiento en H₂O₂ (0.5 M H₂SO₄). Los resultados de los distintos materiales pudieron interpretarse en función del contenido de nitrógeno, área superficial y distribución de poros. Estos catalizadores presentaron alta tolerancia al metanol (0.05 M) y alta durabilidad (3000 ciclos de voltametría).

Finalmente los tres mejores catalizadores, (derivados de Co pirazindicarboxilato, 2-metilimidazol y nicotinato, 700 °C), fueron usados para construir cátodos en celdas de combustible. Después de optimizar la carga y la formulación de los catalizadores, pudo alcanzarse con el catalizador derivado de Co pirazindicarboxilato, una potencia máxima de 0.26 W cm⁻², comparable a la del Pt 20 % que fue de 0.34 W cm⁻². La celda con el catalizador de Co tuvo una durabilidad de más de 500 horas, sin observarse cambios significativos en intensidad de corriente y diferencia de potencial.

Referencias

1. Roncaroli, F. Dal Molin, E. S. Viva, F. A... Halac, E. B. *Electrochimca Acta*, **2015**, 174, 66–77.
2. Ana Katherine Díaz-Duran, Federico Roncaroli, *Electrochimca Acta*, **2017**, 251 638–650.
3. Ana Katherine Díaz-Duran, Gonzalo Montiel, Federico A. Viva, Federico Roncaroli *Electrochimca Acta*, **2019**, 299 987-998.



CARBONES MODIFICADOS CON NITRÓGENO: APLICACIÓN EN BATERÍAS DE LITIO-AZUFRE.

Arias Analía N.¹, Tesio Álvaro Y.¹, Planes Gabriel A.² y Flexer Victoria¹.

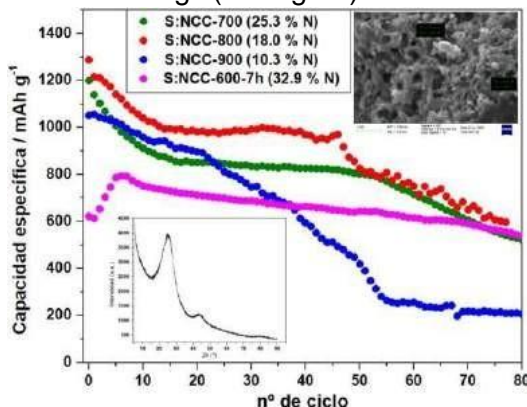
¹Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía Jujuy- Palpalá, Jujuy, Argentina.

²Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Fco-Qcas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto- Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

anarias@cidmeju.unju.edu.ar

La aplicación de carbones como materiales de cátodo en baterías de litio-azufre mejoró el rendimiento electroquímico de las mismas. De la amplia variedad, resulta interesante el uso de carbones dopados con algún heteroátomo (N, O, P) que mejoran la conductividad y permiten una interacción química más fuerte entre sus grupos funcionales y las especies de azufre¹. Se reportó la síntesis de un carbón conteniendo nitrógeno (NCC) a partir de una mezcla de resorcinol-formaldehído-melamina, cuyo procedimiento involucra dos etapas: tratamiento térmico a 100 °C y 800 °C.² Para un tipo de material similar se encontró diferencias en el porcentaje de nitrógeno al variar la temperatura de carbonización.³ En base a este resultado, se trabajó en la etapa pirolítica en un rango de 600-900 °C. Así, se obtuvo una serie de materiales carbonosos denominados NCC-X (donde X denota la temperatura aplicada), los cuales fueron testeados como materiales de cátodo en baterías de litio-azufre.

Los NCC-X se caracterizaron a través de diversas técnicas (SEM, DRX, análisis elemental, etc.) dando como resultado un carbón poroso del tipo amorfo cuyo contenido en nitrógeno disminuye con el aumento de la temperatura. Se encontraron diferencias en su comportamiento electroquímico con capacidades específicas superiores a los 1000 mAh g⁻¹ (ver Figura).



Caracterización fisicoquímica (recuadros) y electroquímica (puntos) para diferentes NCC-X.

Referencias

- 1) Wu, R. et al. *Journal of Energy Chemistry*, **2018**, *27*, 1661-1667.
- 2) Tesio, A. Y. et al. *ChemistrySelect*, **2018**, *3*, 8560-8567.
- 3) Brun, N. et al. *Green Chemistry*, **2013**, *15*, 2514-2524.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**PELICULAS DELGADAS MESOPOROSAS FOTOACTIVAS DE BLACK TITANIA
(*black@TiO₂*) PARA LA PRODUCCIÓN SOLAR DE HIDRÓGENO**

Kreuzer, Mark Patrick¹, Mendioroz, Lucas², Viva, Federico², Ubogui, Joaquín³, Dos Santos Claro, Paula Cecilia.³, y Soler Illia, Galo Juan de Avila Arturo¹.

1 Instituto de NanoSistemas, Fundación Argentina de Nanotecnología, Campus Miguelete - Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Buenos Aires

2 Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes, Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Buenos Aires

3 Gerencia de Ambiente, Biotecnología y Energías Renovables. YPF Tecnología S.A. (Y-TEC).

mkreuzer@unsam.edu.ar

Hoy en día, existe una necesidad urgente de producir energía para la población en continuo crecimiento. Idealmente hablando, esta energía debería ser limpia, renovable y rentable. Con la disminución gradual de las reservas de combustibles fósiles, se ha puesto énfasis en aprovechar fuentes ubicuas naturales como el sol y el agua. La descomposición del agua (*water splitting*) a través de la fotocatalisis tiene el potencial de producir combustible solar en forma de hidrógeno, considerado como un vector energético ideal para el futuro, gracias a su alta densidad energética.

La titania (TiO₂) resulta una opción prometedora debido a su alta estabilidad química y térmica, bajo costo e inocuidad ambiental. Sin embargo, su *band gap* de alta energía (3.2 eV) sólo permite la absorción en la región ultravioleta de la radiación solar. Con el fin de optimizar su eficiencia fotocatalítica, se ha demostrado que la modificación reductiva del material produciendo *Black Titania (black@TiO₂)* resulta una estrategia efectiva para aumentar considerablemente la absorción de radiación, el transporte de electrones e iones, la carga y difusión masivas.¹

En este trabajo se depositaron por *dip-coating* películas delgadas mesoporosas de TiO₂ de alta área superficial, estructura cúbica de mesoporos y paredes nanocristalinas (anatasa). En una segunda etapa, se forma *black@TiO₂*² en una forma estable (no reversible) mediante reducción electroquímica.³

Se realizaron pruebas fotoelectroquímicas (PEC) sobre la *black@TiO₂*, que demostraron un rendimiento mejorado (densidad de corriente general, menor potencial del electrodo aplicado, etc.) con respecto al material de referencia. Las pruebas continúan para determinar las condiciones óptimas para mejorar la eficiencia de transferencia de energía solar a hidrógeno (STH). Se detallan todos los pasos en la fabricación de películas finas cristalinas, síntesis de estudios de *Black Titania* y PEC.

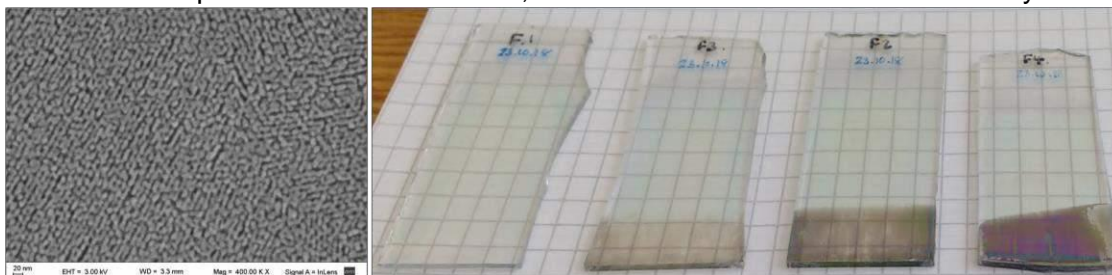


Figura 1. Imagen SEM (izq.) de *Black Titania* (F4) y imagen de varios films reducidos electroquímicamente (der.) del material compuesto *black@TiO₂*.

Referencias

- 1) Li, W. et al. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 287–298.
- 2) Chen, X. et al. *Science* 2011, 331, 746-750.
- 3) Zhou, H., Zhang, Y. *J. Phys. Chem. C*, **2014**. 118, 5626–5636.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN ELECTROLITOS PARA BATERÍAS DE LI-O₂

Horwitz Gabriela¹, Factorovich Matias², Rodriguez Javier¹, Laria Daniel^{1,2}, Corti Horacio^{1,2}

¹Departamento de Física de la Materia Consensada (CAC-CNEA), San Martín, Bs. As.

²Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (CONICET-UBA), Ciudad Universitaria, C.A.B.A.

ga.horwitz@gmail.com; hrcorti@andar.cnea.gov.ar.

Introducción: El grado de asociación de las sales del electrolito de una batería de Li-air (LAB) juega un rol importante en mecanismo de reacción de reducción de oxígeno¹ y su conductividad determina en gran parte el sobrepotencial óhmico de la batería. En este trabajo se analiza la conductividad eléctrica y especiación de electrolitos candidatos a ser usados en LABs: las sales trifluorosulfonato de litio (LiTf) y bis(trifluorometilsulfonato)imida de litio (LiTFSI) en los solventes 1,2-dimetoxietano (DME) y 2-metoxietiléter (DG). Se presentarán además resultados preliminares para un nuevo tipo de electrolitos denominados "water-in-salt"

Resultados: Se midió la conductividad eléctrica de LiTf y LiTFSI en DME y DG a 25°C en un amplio rango de concentraciones, y se obtuvieron constantes de asociación iónica (K_A) y formación de tripletes (K_T). Se determinó la viscosidad para estos sistemas, y se verificó que la regla de Walden no es válida en estos casos, haciendo que se pueda establecer una correlación únicamente cualitativa entre conductividad y viscosidad. Utilizando dinámica molecular, se pudo dar una explicación microscópica a la tendencia en las K_A , en particular a la remarcable diferencia entre el LiTf en DME y en DG².

System	c_{max} (mol.dm ⁻³)	c_{max} (mol.dm ⁻³)*	K_A (dm ³ .mol ⁻¹)	K_T (dm ³ .mol ⁻¹)
LiTf/DME	> 1.4	1.38	$2.7 \cdot 10^7$	129
LiTf/DG	1.29	0.95	$9 \cdot 10^5$	60
LiTFSI/DME	1.07	0.54	$5 \cdot 10^4$	117
LiTFSI/DG	1.02	0.64	$1.5 \cdot 10^4$	54

Tabla 1: Concentración de máxima conductividad específica, experimental y calculada y constantes de asociación de pares iónicos y de formación de tripletes.

Se determinó la conductividad de LiTf y LiTFSI en soluciones acuosas superconcentradas y se midió la viscosidad de estos sistemas para comparar la conductividad con los electrolitos en solventes orgánicos.

Conclusiones: Se estudió la conductividad, viscosidad y especiación, de electrolitos para LABs, tanto acuosos como no-acuosos. Se pudo interpretar las diferencias de asociación iónica de las sales de litio en los dos solventes utilizando dinámica molecular y se comprobó que la relación empírica entre la concentración de máxima conductividad y el coeficiente que determina la dependencia de la viscosidad con la concentración de sal no es válida en estos sistemas altamente asociados.

Referencias

1. D. Aurbach y otros. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 5300
2. Horwitz, G., Factorovich, M., Rodriguez, J., Laria, D. & Corti, H. R. *ACS Omega*, **2018**, 3, 11205



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

ESFERAS DE SiO_2 CON POROSIDAD JERÁRQUICA COMO SOPORTE DE FOTO Y BIO CATALIZADORES PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

Fuentes Keyla¹, Bilmes Sara¹, Martínez Ricci Maria Luz¹, Marchi María Claudia², Candal Roberto³, Coria-Oriundo Lucy L.¹, Wirth Sonia⁴.

¹ INQUIMAE-CONICET. Universidad de Buenos Aires,

² Centro de Microscopías Avanzadas, IFIBA-CONICET. Universidad de Buenos Aires.

³ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA). Universidad Nacional de San Martín.

⁴ Departamento de Fisiología, Biología Molecular y Celular. Universidad de Buenos Aires.

keylafuentesflores@gmail.com; keyla@qifcen.uba.ar

Introducción: Los soportes convencionales de SiO_2 mesoporoso permiten una buena dispersión de ciertas moléculas por sus altas superficies internas, pero pueden bloquearse fácilmente con especies cuyos tamaños sean comparables al tamaño de los poros. Una alternativa para resolver esta limitación son las esferas corrugadas de SiO_2 ($w\text{-SiO}_2$) cuya porosidad jerárquica proporciona alta superficie específica, elevado volumen de poros y una amplia distribución de tamaños de poro. En este trabajo, se evaluó la efectividad de las esferas $w\text{-SiO}_2$ como soporte en procesos de tratamiento de aguas residuales, como la fotocatalisis y la biocatalisis.

Resultados: Se diseñaron dos configuraciones de fotocatalizadores $w\text{-SiO}_2@TiO_2$ empleando moléculas de surfactante como directores de la morfología, esto permitió obtener respuestas fotocatalíticas que pueden ser ajustadas de acuerdo a la necesidad del tratamiento. En la configuración (i) se obtuvieron nanopartículas de TiO_2 altamente dispersas en las crestas de las arrugas con mayor foto-eficiencia debido a un efecto de cosecha de fotones. Mientras que en la configuración (ii) las nanopartículas de TiO_2 se ordenaron en la superficie como un shell poroso. Estas partículas pueden ser funcionalizadas convenientemente para aumentar la adsorción de los contaminantes que serán foto-degradados. Por otro lado, para el proceso biocatalítico se inmovilizó una lacasa recombinante termoestable que degradó eficientemente violeta cristal en valores de pH neutros, fácilmente recuperable y reutilizable durante varios ciclos. La amplia distribución de tamaños de poro permitió la inmovilización de una mayor masa de enzima en comparación con soportes convencionales.

Conclusiones: Estos ejemplos revelan el gran potencial de las esferas corrugadas de sílice con porosidad jerárquica ($w\text{-SiO}_2$) para aplicaciones medioambientales en el tratamiento de aguas residuales. Su principal ventaja es la amplia distribución de tamaños de poro que permite alojar especies de gran tamaño (enzimas o nanopartículas) sin que éstos se bloqueen.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO EN NANOALEACIONES IrAu: ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y CINÉTICO MEDIANTE DFT

Cappellari Paula S.¹, Soldano Germán J.¹ y Mariscal Marcelo M¹.

1. Departamento de Química Teórica y Computacional (DQTC), INFIQC, CONICET,
Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), Universidad Nacional de Córdoba (UNC)

pcappellari@exa.unrc.edu.ar

Introducción

En catálisis heterogénea comprender el mecanismo de reacción y la naturaleza de las especies reactivas bajo las condiciones de reacción experimentales es el primer paso en el diseño de catalizadores más consistentes, confiables y prácticos.[1] La oxidación catalítica CO por oxígeno molecular (O_2) es una reacción ampliamente estudiada debido a su impacto industrial y ambiental. Es común que nanoaleaciones bimetalicas presenten un alto grado de actividad catalítica en diversas reacciones.[2,3] En particular, se ha evidenciado experimentalmente que nanoaleaciones de IrAu son excelentes catalizadores para la reacción de oxidación de CO.[4]

Resultados

Utilizando cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) estudiamos el mecanismo de disociación de O_2 y de oxidación de CO en superficies de Ir y Au puros como así también en superficies mixtas IrAu. Por termodinámica *ab initio*, se encontraron las configuraciones más estables y los sitios de preferencias de adsorción para cada cubrimiento de CO y oxígeno atómico (O_{atm}). A través del método de banda elástica (NEB), se evaluaron las energías de activación para la disociación de O_2 y la formación de CO_2 a partir de la oxidación de CO. Es ampliamente aceptado que la oxidación de CO en superficies metálicas ocurre mediante el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH).[5] Se analizaron dos vías posibles para la oxidación de CO. Se observó una marcada disminución en la energía de activación para la reacción elemental en la interfaz IrAu. En tanto que la reacción vía intermediario es la ruta preferida en Ir puro, no así en la superficie mixta.

Conclusión

Los resultados teóricos presentados en este trabajo permiten interpretar los resultados experimentales previamente reportados respecto a los mecanismos de reacción. Las superficies IrAu presentan una mejora notable en la catálisis de oxidación de CO con respecto a sus contrapartes puras. De aquí se deduce que maximizar la interfaz Ir-Au potencia el poder catalítico de la nanoestructura.

Referencias

- 1) Ha H., An H., Yoo M., Lee J., and Kim H. Y., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121 (48), 26895–26902.
- 2) Cui C., Gan L., Heggen M. Rudi S. and Strasser P., *Nature Materials*, **2013**, 12,765–771.
- 3) Oezaslan M., Hasché F., and Strasser P., *J. of Phys Chem Lett*, **2013**, 4 (19), 3273-3291.
- 4) Aguirre A., Barrios C. E., Aguilar-Tapia A., Zanella R., Baltanás M. A., Collins S. E., *TopCatal*, **2016**, 347–356.
- 5) R. Baxter, P. Hu, *The Journal of chemical physics*, **2002**, 116 (11), 4379–4381.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

“Estudio estructural, supramolecular y del equilibrio tautomérico de una diazepina trifluorometil sustituida”

M. Rocha,¹ G.A. Echeverría,² O.E. Piro,² J.J. Jios,³ S.E. Ulic,^{4,5} Diego M.Gil¹

¹ INQUINOA (CONICET-UNT). Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456. T4000CAN. San Miguel de Tucumán. Argentina.

² Departamento de Física, Fac. de Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata e IFLP (CONICET-CCT-La Plata), C.C. 67, 1900, La Plata, Argentina. ³ Unidad Plapimu-Laseisic (CIC-UNLP). Dpto de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Cno. Centenario e/505 y 508, CP 1897, Gonnet. ⁴ CEQUINOR (CONICET-UNLP), Fac. Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900, La Plata, Argentina. ⁵ Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina. **e-mail: rochamarian@gmail.com**

Introducción: Las diazepinas constituyen unos de los principales compuestos farmacológicamente activos, con diferentes aplicaciones en la química medicinal. Algunos derivados de 1,4-diazepina conocidos como Zometapina, Etizolam, Clozapina, Diazepam, entre otros, cubren un amplio rango de actividades biológicas [1]. En la siguiente comunicación se presenta la síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de una nueva diazepina trifluorometil sustituida.

Resultados: La 1,4-diazepina (6Z)-6-(7-trifluorometil-1,2,3,4-tetrahydro-5H-1,4-diazepin-5-ilidene)ciclohexa-2,4-dien-1-ona (**DZP**), se obtuvo haciendo reaccionar soluciones etanólicas de 2 trifluorometilcromona (4 mmol) y etilendiamina (4 mmol) con agitación constante. Se obtuvieron monocristales adecuados para resolución estructural por DRX por cristalizaciones controladas (etanol). El sólido se caracterizó mediante RMN de ¹H, ¹³C, ¹⁹F y por espectroscopias FTIR, Raman y UV-Visible en solución y estado sólido. El compuesto cristalizó en el sistema ortorrómbico, grupo espacial *Pbcn*. El empaquetamiento cristalino se estudió mediante el análisis de las superficies de Hirshfeld. La DZP se presenta en dos formas tautoméricas, fenol-imina (OH-DZP) y ceto-amina (O=DZP). El equilibrio tautomérico se estudió mediante espectroscopia UV-Vis y RMN en diferentes solventes. Todos estos estudios experimentales se complementaron con cálculos teóricos de optimización de geometrías, frecuencias vibracionales y transiciones electrónicas utilizando métodos DFT. La preferencia de la forma OH-DZP y la forma O=DZP depende del estado de la muestra y fue interpretado en términos de la naturaleza y fuerza de las interacciones inter e intramoleculares.

Conclusiones: El compuesto puede existir en dos formas tautoméricas. A partir del estudio de DRX, en el sólido sólo existe el tautómero ceto-amino (O=DZP). Se observó que las interacciones intramoleculares del tipo N-H...O estabilizan fuertemente ésta estructura. Además, el análisis de los espectros IR, Raman y UV-Vis en estado sólido confirman estos resultados. El tautómero O=DZP también es el predominante en solución en presencia de solventes polares próticos, mientras que la forma OH-DZP, en la cual el enol forma parte del anillo bencénico, se detecta cuando el compuesto está disuelto en solventes apróticos.

Referencias:

[1] L.H. Sternbach, L.O. Randall, R.F. Banziger, H. Lehr, Drugs affecting the central nervous systems, Medicinal research series, Vol.2, Marcal Dekker Inc, New York, 237.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

ELECTROGRAFTING CONTROLADO DE MONOCAPAS DE PORFIRINAS DE HIERRO SOBRE ORO PARA EL ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA FRENTE A LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO.

Ocampo Gerardo R.^{1,2*}, Giussi Juan M¹, Von Bilderling Catalina¹, Flexer Victoria², Gutler Rico³, Kern Klaus³ y Grumelli Doris¹.

¹ INIFTA – UNLP – CONICET, La Plata – Argentina.

² CIDMEJu – UNJu- CONICET, Jujuy – Argentina

³ Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart – Alemania

gerardoocampo@inifta.unlp.edu.ar*

Introducción: El reemplazo de los elementos más costosos y poco abundantes, tales como el Pt e Ir, en su rol como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) sigue siendo un tema de investigación para el desarrollo de energías alternativas. Las porfirinas de hierro autoensambladas por uniones van der Waals sobre superficies de oro (Au) muestran una excelente actividad electrocatalítica para la ORR, pero su estabilidad a largo plazo necesita ser mejorada significativamente [1, 2]. En este contexto, la modificación química de las superficies por electrografting de las sales del diazonio de estas porfirinas podría mejorar dicha estabilidad debido a la formación enlaces covalentes con la superficie del electrodo.

Resultados y Conclusiones: En este trabajo presentaremos la síntesis de la sal de diazonio del cloruro de Fe (III) meso-tetra (p-aminofenil) porfirina (FeTPyP-NH₂)₄ y su posterior electrografting en superficies de Au. Se demuestra el uso de 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) como atrapador de radicales libres que permite controlar la formación de monocapas [3,4].

Una completa caracterización fisicoquímica de la superficie mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y voltamperometría cíclica (VC) fue llevada a cabo para determinar el espesor de las películas formadas (figura 1), corroborar la formación del enlace covalente C-Au y caracterizar las películas electroquímicamente.

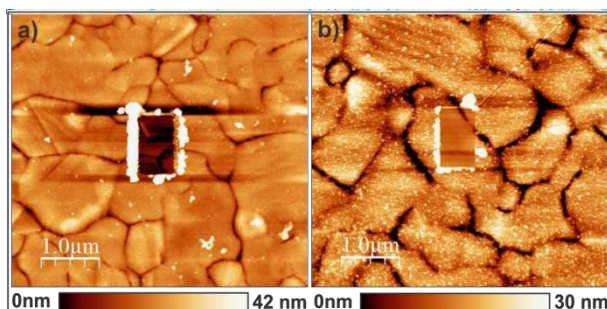


Figura 1. Imágenes de AFM en modo -tapping de la película formada en ausencia(a) y en presencia (b) de DPPH y de FeTPyP. Las ventanas del centro de la imagen fueron realizadas en modo contacto para determinar el espesor de la película (≈ 15 y ≈ 5 nm respectivamente)

Finalmente se evaluó su actividad electrocatalítica frente a la ORR empleando electrodos de disco rotante (RDE), demostrando que las porfirinas unidas a la superficie reducen al O₂ por un mecanismo de 4 electrones y que son estables luego de varios ciclos.

Referencias bibliográficas

[1] Wurster B., J. Am. Chem. Soc., **2016**, 138 (11), 3623–3626.

[2] Hötger D., Phys.Chem.Chem.Phys., **2019**, 21, 2587

[3] Gross A. J., Electrochem. Commun., **2011**, 13, 1236-1239.

[4] Menanteau T., Levillain E., Breton T., Chem. Mater. **2013**, 25, 2905–2909.



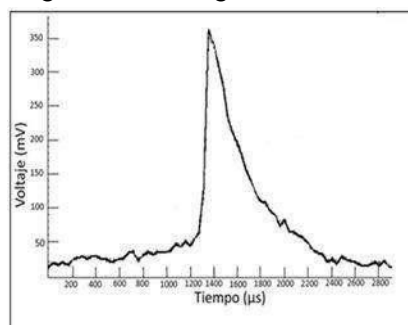
XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

ENERGY HARVESTING: GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA A PARTIR DEL IMPACTO DE GOTAS DE AGUA SOBRE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

Sosa, Mariana Daniela^{1, 2}, Missoni, Leandro Luis^{1, 2}, Martínez Ricci, María Luz^{1, 2},
D'Accorso, Norma Beatriz^{3, 4}, Negri, Ricardo Martín^{1, 2}

1. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Argentina.
 2. CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
 3. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica, Buenos Aires, Argentina.
 4. CONICET- Universidad de Buenos Aires. Centro de Investigaciones en Hidratos de Carbono (CIHIDECAR). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
- marianasosa@qi.fcen.uba.ar

Introducción La demanda energética marca la necesidad de enfocar los esfuerzos en nuevas fuentes de energía. En este trabajo se propuso generar energía eléctrica a través del contacto entre gotas de agua y superficies poliméricas hidrofóbicas. Se diseñó un dispositivo formado por dos partes. En la primera, las gotas de agua se cargan al rodar sobre teflón (**triboelectricidad**). En la segunda parte, dichas gotas ruedan sobre una película polimérica hidrofóbica depositada sobre un contacto metálico, permitiendo que las cargas se induzcan sobre dicho metal (**inducción**). Ambos fenómenos, triboelectricidad e inducción, subyacen al funcionamiento de los nanogeneradores triboeléctricos (TEG) [1].



Resultados Se generaron gotas con carga superficial positiva al dispensarlas a través de un tubo de teflón (**triboelectricidad**). Estas gotas impactan sobre películas hidrofóbicas preparadas a partir de fluoruro de polivinilideno (PVDF) usando alúmina porosa nanoestructurada como molde. El impacto de las gotas sobre la superficie produce una **inducción** de cargas negativas provenientes de tierra, la cual es detectada con un osciloscopio sobre el contacto metálico en el cual se deposita la película de PVDF. En la figura se observa la señal de descarga producida por una gota de agua. En este trabajo nos concentraremos en estudiar qué efectos tiene tanto la morfología de la superficie, su hidrofobicidad, como la composición química de los materiales y la naturaleza del agua utilizada son estudiados en este trabajo.

Conclusiones

Se ha cosechado energía eléctrica utilizando el impacto de gotas de agua sobre polímeros fluorados. Estos resultados son importantes por su aplicación en *energy harvesting* utilizando gotas de lluvia.

Referencias

- [1] S. Pan, Z. Zhang, Fundamental theories and basic principles of triboelectric effect: A review, *Friction*. 7 (2019) 2–17. doi:10.1007/s40544-018-0217-7.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

SÍNTESIS Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOBARRAS DE FERRITADE COBALTO Y DE MATERIALES COMPUESTOS CON POLIANILINA

García Saggion, Nicolás^{1*}, Antonel, P. Soledad¹ y Molina, Fernando¹.

¹Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE), FCEN, UBA-CONICET, CABA

*nsaggion@qi.fcen.uba.ar

Introducción: Las nanopartículas magnéticas tienen un gran interés por sus aplicaciones, como almacenamiento de datos, imágenes de resonancia magnética, tratamiento de tumores, entre otras. Un aspecto importante es su forma, ya que en el caso las barras podrían ser rotadas en un campo magnético apropiado, favoreciendo la manipulación. Por otra parte los materiales compuestos entre partículas magnéticas y polímeros conductores resultan muy interesantes ya que poseen funcionalidades múltiples, combinando la conductividad eléctrica y comportamiento electroquímico de los polímeros con las propiedades magnéticas de las partículas.

Resultados: Para obtener barras se utilizó el método de Yao y colaboradores⁽¹⁾, el cual consta de dos pasos. En primer lugar, se generan precursores que son oxalatos mixtos de Fe y Co a través de una precipitación acuosa utilizando alcohol polivinílico como agente orientador, y en un segundo paso los oxalatos mixtos se calcinan obteniéndose las nanobarras. A partir de las partículas y anilina se sintetizaron una serie de materiales compuestos CeFe_2O_4 -Polianilina mediante la técnica publicada por Ohlan et al⁽²⁾.

Las partículas y materiales compuestos se caracterizaron por SEM, DRX, TGA y VSM. Además se estudió la conductividad eléctrica para los compositos. Las partículas resultan barras con longitudes en el orden de 3-5 μm y una sección en el rango de 250-500 nm, controlable mediante la concentración de alcohol polivinílico. Además, exhiben comportamiento ferromagnético y poseen una magnetización de saturación que varía entre 25-55 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ la cual depende de la sección. Los materiales compuestos presentan conductividades en el orden de 10^{-5} - 10^{-4} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ mientras que conservan las características magnéticas propias del óxido.

Conclusiones: Fue posible mediante el uso de alcohol polivinílico dirigir la síntesis de partículas de CoFe_2O_4 de modo de obtener barras definidas. Además, ajustando parámetros de síntesis es posible modificar la sección de las barras, y con ello ajustar el comportamiento magnético de las mismas. Con las partículas preparadas se obtuvieron materiales compuestos que retienen las propiedades tanto de las partículas como del polímero.

Referencias

- 1) Yao, X; Kong, J; Zhao, C; Zhou, D; Zhou, R; Lu, X. *Electrochim. Acta* **2014**, 146, 464-472
- 2) Ohlan, A; Singh, K; Chandra, A; Dhawan, S; *Appl. Mater. Interfaces* **2010**. 2, 927-933



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ORGANIZADORAS DE HIDROXILOS TERMINALES EN DERIVADOS DE TRIFENILENO.

Vadra Nahir¹, Cristián Huck Iriart², Lisandro J. Giovanetti³, Pablo H. Di Chenna⁴ y Fabio D. Cukiernik¹

¹DQIAyQF, INQUIMAE FCEN-UBA-CONICET. Bs As. Argentina. ²ECyT, UNSAM, CONICET, Bs As. Argentina. ³INIFTA, UNLP-CONICET. La Plata, Bs As, Argentina. ⁴UMYMFOR- DQO. FCEyN UBA-CONICET. Bs As, Argentina

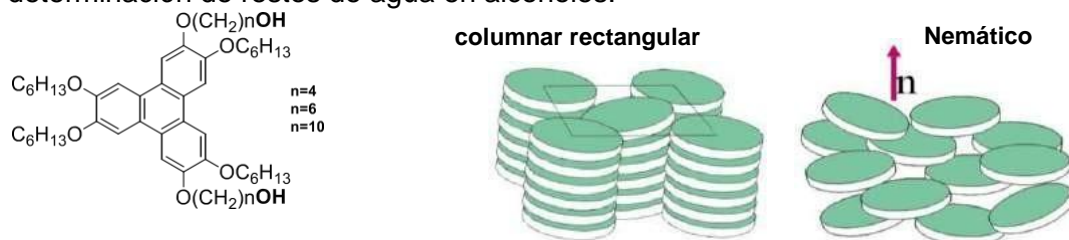
vadra@qi.fcen.ub.ar

Introducción: Los cristales líquidos columnares (CLC) son materiales formados por moléculas discóticas -constituidas en general por un core aromático extendido y cadenas alifáticas periféricas- que se auto-organizan formando columnas que a su vez pueden organizarse en arreglos hexagonales, rectangulares etc. El interés que despiertan estos materiales es la posible combinación de transporte (carga, energía) a lo largo de las columnas con procesabilidad de la fase CL.

Los trifenilenos hexasustituidos tienen tendencia a autoensamblarse formando habitualmente CLC o gelificando solventes² por interacciones no covalentes. La funcionalización con grupos terminales modifica las propiedades de auto-ensamblado. En este trabajo analizaremos la capacidad organizadora de hidroxilos terminales en trifenilenos, tanto en bulk como en solventes orgánicos. Para ello se sintetizaron y caracterizaron los compuestos abreviados como 2,7-THT-DiC_nOH ($n = 4, 6$ y 10) (**ver figura**) y se estudiaron sus propiedades CL termotrópicas por técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microscopía óptica de luz polarizada (MOLP) y Dispersión de rayos x a bajos ángulos (SAXS) y altos ángulos (WAXS).

Resultados: Los compuestos de $n = 4$ y $n = 10$ presentan mesofases Columnares rectangulares en un estrecho rango térmico; el de $n = 6$, una mesofase nemática. Los tres compuestos presentaron alta capacidad organogelante en diversos solventes; las entalpías de ruptura del gel -medidas por DSC- revelaron que la disminución de la longitud de la cadena carbonada produce geles más estables, con mayor rango térmico y menor concentración de gelante requerida. Algunos de los sistemas que no presentan auto-organización en alcoholes forman geles en presencia de bajas proporciones agua (aprox. 1%).

Conclusiones: La presencia de hidroxilos terminales modifica la estructura de la mesofase (tradicionalmente arreglos hexagonales) de este tipo de compuestos¹⁻². La influencia del agua sobre la formación de geles provee un ensayo sencillo de determinación de restos de agua en alcoholes.



Referencias

- 1) Kong, X., Org. Lett, 2011, 13, No 4, 764-767
- 2) Kotlewski, A., Soft Matter, 2009, 5, 4905-4313



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

MATERIAL HÍBRIDO: ELECTROLITOS SÓLIDOS CONDUCTORES IÓNICOS COMBINADOS CON [BMIM][PF₆].

Terny Soledad, y Frechero Marisa A.

INQUISUR - Dpto. de Química - Universidad Nacional del Sur- CONICET. Av. Alem
1253- Bahía Blanca, Bs. As., Argentina
frechero@uns.edu.ar

Introducción:

Los vidrios de óxidos que contienen Litio en su composición han sido extensamente estudiados en las últimas 3 décadas debido a su estabilidad térmica y alta conductividad iónica dada por el ion Litio. Sin embargo, para su aplicación en baterías de litio de estado sólido los valores de conductividad de estos materiales a temperatura ambiente requieren ser mejorados. Los líquidos iónicos (LI) tienen propiedades interesantes: alta estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas y extremadamente baja presión de vapor a temperaturas moderadas. Se ha demostrado experimentalmente que la adición de LI a vidrios conductores iónicos aumenta notablemente su conductividad. No obstante, el mecanismo que genera tal aumento de conductividad no está completamente explicado aunque su uso se considere promisorio en este campo. El objetivo principal de este trabajo consiste en la síntesis y caracterización de nuevos materiales compuestos por la combinación de electrolitos vítreos con matrices de [MgO/P₂O₅/Bi₂O₃] modificados con óxido de litio y un LI de la familia de los imidazolios ([BMIM][PF₆]) utilizado en diferentes concentraciones.

Particularmente, buscamos desarrollar electrolitos conductores sólidos cuyos valores de conductividad superen los actualmente reportados, del orden de [10⁻⁴- 10⁻³] S.cm⁻¹ a temperatura ambiente.

Resultados:

El material vítreo se sintetizó mediante la técnica de quenching, a partir de la mezcla de los correspondientes óxidos. Luego, se obtuvieron las combinaciones de vidrio más LI a partir de la mezcla de distintas concentraciones de LI y el material vítreo pulverizado y tamizado.

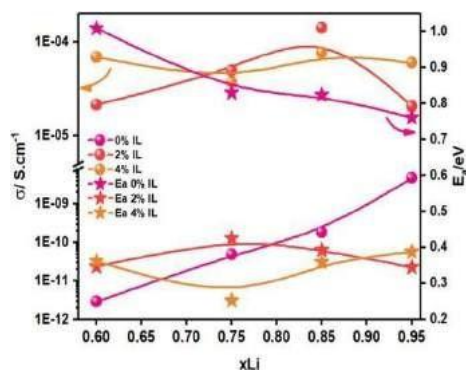
La caracterización del material combinado se llevó a cabo por: DRX, DSC, DTA-TG, Densidad, FTIR, Espectroscopia de UV-vis y Espectroscopia de Impedancia.

De la caracterización se pudo observar una disminución de la T_g del nuevo material y del registro termogravimétrico un conjunto de procesos que pueden asociarse a reacciones químicas del material combinado como del mismo LI que confirmaría la obtención de un material híbrido.

Por otra parte, en la figura se muestran los valores de conductividad para el nuevo material, la cual aumenta en más de 8 órdenes de magnitud en comparación con el vidrio prístino.

Conclusiones:

- Se sintetizaron materiales combinados a partir de un LI y un vidrio.
- La T_g del compuesto disminuye cerca de 100°C.
- Los valores de conductividad del nuevo material es 8 órdenes de magnitud mayor que la del vidrio prístino.



RESÚMENES PÓSTERES





XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**A1 - EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN FISIQUÍMICA DE LA ENZIMA
POLIFENOLOXIDASA DE BATATA (*Ipomoea batatas*).
INHIBICIÓN POR MÉTODOS FÍSICOS, QUÍMICOS Y COMBINADOS.**

Laura Sosa¹, Yamina Dávila^{1,2}, Matias I. Sancho^{1,3} y Estela Gasull^{1,3}.

1. Área de Química Física. Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Av. Ejército de los Andes 950. San Luis. Argentina.

2. INTEQUI-CONICET

3. IMIBIO-CONICET

email: misancho@unsl.edu.ar

Introducción. La polifenoloxidasas (PPO) es una enzima presente en los alimentos que cataliza las reacciones de pardeamiento enzimático, las cuales modifican las propiedades sensoriales y nutricionales de los mismos. La importancia de realizar un estudio fisicoquímico de esta enzima en alimentos de origen vegetal, radica en la necesidad de encontrar métodos que inhiban la acción de la enzima, prolongando la vida útil del alimento. La actividad de PPO puede ser inhibida por procesos físicos (calor, microondas, radiación), empleando inhibidores químicos o por una combinación de ambos. En el presente trabajo se estudió la inhibición de la PPO extraída de batata (*Ipomoea batatas*) utilizando métodos físicos como calor y radiación ultravioleta (UV-C), químicos (ácido ascórbico) y combinados (UV-C + ácido ascórbico), permitiendo realizar un estudio comparativo sobre la capacidad inhibitoria de los diferentes métodos.

Resultados y Conclusiones: La actividad de la enzima extraída de batatas fue analizada por espectroscopia UV-visible empleando el modelo cinético de Michaelis-Menten. Trabajando en un rango de pH de 4 a 10 se encontró que la máxima actividad se alcanza a pH 6,5. De la misma manera se determinó la temperatura óptima de trabajo de la enzima, la cual es de 30 °C. Aplicando el tratamiento de Lineweaver-Burk se determinaron los parámetros cinéticos empleando catecol como sustrato: $V_{m\acute{a}x} = 10052$ UE y $K_M = 1,32$ mM. Por otra parte, la estabilidad térmica de la PPO bajo estudio es muy baja, ya que retiene un 28% de su actividad inicial luego de ser sometida a 40 °C por 10 minutos y sólo un 10% cuando se la somete a una temperatura de 50 °C. También se analizó la inhibición de PPO por radiación UV-C (254 nm), combinando este método con un inhibidor químico de amplio uso como es el ácido ascórbico (AA). Luego de 40 minutos de irradiación la PPO retiene un 81% de su actividad inicial, valor que cae a un 66% cuando se agrega al sistema una solución 20 μ M de AA. Considerando que la actividad remanente de PPO luego de 40 minutos de ser tratada con una solución 20 μ M de AA (sin irradiación) es del 78%, los resultados de inhibición obtenidos con el tratamiento combinado sugieren que no se produce un sinergismo entre la radiación UV-C y el AA. Se observa que cuando se combinan ambos métodos se obtiene un porcentaje de inhibición comparable a la suma de las inhibiciones de cada método aplicado en forma individual.

A partir de los resultados obtenidos, se puede arribar a la conclusión que de todos los métodos analizados, la inhibición de PPO por tratamiento térmico resultó ser la más eficiente.



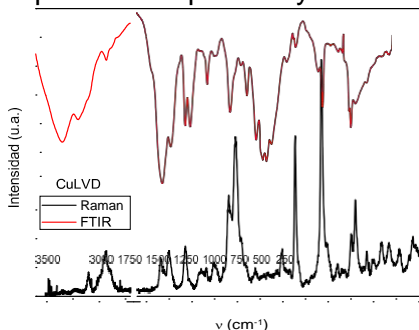
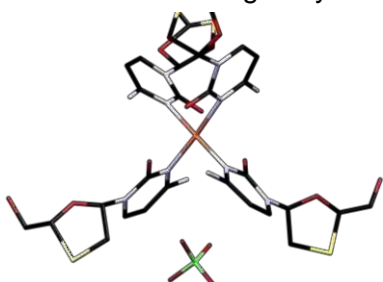
A2 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPLEJO DE COORDINACIÓN DE COBRE(II) CON EL ANTIRRETROVIRAL LAMIVUDINA.

Villa Cristian¹, Cadavid Juan F.¹, Toledo Axel², Soria D. Beatriz¹ e Islas M. Soledad².

¹CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata. ²Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, 7600 Mar del Plata. msislas@mdp.edu.ar

Introducción: La lamivudina (LVD) es un fármaco, inhibidor de la transcriptasa inversa, que se utiliza en el tratamiento de las infecciones víricas, tanto del HIV, como de la hepatitis B, impidiendo que el virus se replique. Por otro lado, ha sido reportado el efecto inhibitorio del cobre(II) y algunos complejos en la replicación de algunos virus¹. Es por esto que el objetivo del presente trabajo es sintetizar y caracterizar un complejo entre LVD y cobre(II) para estudiar posteriormente sus propiedades biológicas.

Resultados: Se sintetizó un complejo de coordinación a partir de LVD y $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Se obtuvo un sólido de color violáceo al que se le realizaron los ensayos de descomposición termogravimétrica (TGA), análisis elemental, absorción atómica y difracción de RX en monocristal. A partir de estos, se estableció la fórmula molecular $\text{Cu}(\text{LVD})_4(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En la figura siguiente se muestra una estructura del complejo en la cuál se omitieron las aguas y uno de los percloratos para mayor claridad.



El sólido se caracterizó también mediante FTIR, Raman y se asignaron los principales modos vibracionales de los grupos funcionales involucrados en la coordinación. Se realizaron ensayos en solución mediante espectroscopía UV-vis para determinar la estabilidad en solución y el comportamiento del complejo a diferentes pH y a diferentes relaciones ligando-Metal por el método de Job. Por último, una vez determinado el comportamiento en solución se realizó un ensayo de citotoxicidad por MTT en células A549 (carcinoma de pulmón) en el que no se observaron cambios significativos en concentraciones hasta 500 μM .

Conclusiones: Se sintetizó y caracterizó un nuevo complejo de coordinación. No se observaron cambios en el comportamiento biológico en el modelo empleado. Se propone continuar el estudio en un modelo de viriones extracelulares.

Referencias

1) Shishkov, S., Varadinova, T., Panteva, M., Bontchev, P. *Met. Based. Drugs* **1997**, 4, 35–38.



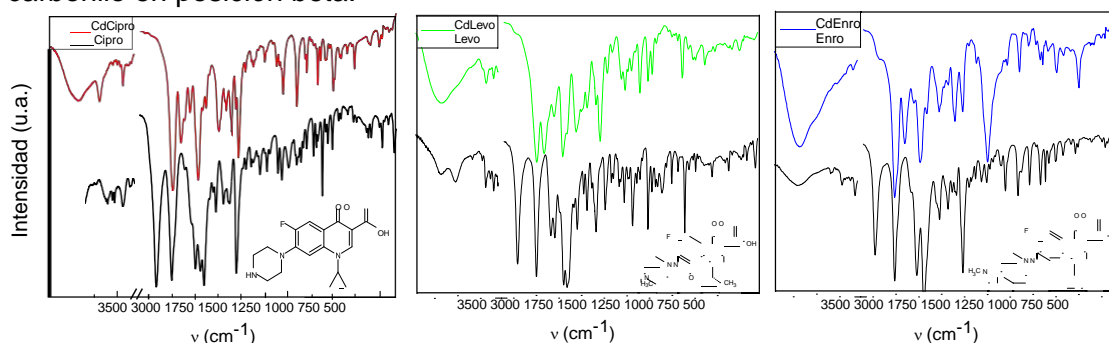
A3 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE COORDINACIÓN DE CADMIO(II) CON FLUOROQUINOLONAS.

Demarco, Micaela¹, Albornoz, Macarena¹, León, Ignacio E.², Gutiérrez María Marta¹, Almaraz Alejandra¹, Conde, Federico³, Chevalier, Alberto³ e Islas, M. Soledad¹.

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, ²CEQUINOR, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. ³GIHON, Mar del Plata. msisl@mdp.edu.ar

Introducción: Las fluoroquinolonas son compuestos sintéticos con actividad antimicrobiana. Se caracterizan por tener un grupo fluoruro en el anillo central. La resistencia generada a los antibióticos ha llevado a la producción de fármacos cada vez más eficaces, debido a la posible modulación de la actividad biológica que se observa en los complejos de coordinación, y que se sabe que la toxicidad de cadmio puede ser moderada por complejación¹, se realizó la síntesis de complejos de coordinación de tres fluoroquinolonas: Ciprofloxacina (cipro), Levofloxacina (Levo) y Enrofloxacina (Enro) con cadmio(II).

Resultados: Se obtuvieron tres complejos de coordinación de cadmio(II) con Ciprofloxacina (CdCipro), con Levofloxacina (CdLevo) y con Enrofloxacina (CdEnro). Los complejos fueron caracterizados por FTIR, Absorción atómica, espectroscopía UV-vis y fluorescencia. Se compararon los espectros obtenidos mediante espectroscopía FTIR de cada complejo con el de su ligando de origen y con la sal de potasio. A partir de los corrimientos observados en las bandas se establecieron los grupos funcionales involucrados en la coordinación. En los tres complejos sólidos la fluoroquinolona actúa como ligando bidentado coordinando a través del carboxilato del grupo ácido y del carbonilo en posición beta.



También se estudió el comportamiento en solución mediante espectroscopías UV-vis y de fluorescencia. Identificando los principales cambios en los estados electrónicos del complejo con respecto al ligando.

Conclusiones: Se obtuvieron tres complejos sólidos. Que pudieron ser caracterizados en fase sólida y en solución. En una etapa posterior, se evaluará sus posibles modificaciones en su actividad biológica, mediante ensayos de Mínima Concentración Inhibitoria (MIC), para determinar su potencial uso como agente antibacteriano.

Referencias

1) López Tévez, L. L., Martínez Medina, J. J., Islas, M. S. Piro, O. E. Castellano, E. E. Bruzzone, L. Ferrer, E. G., Williams, P. A. M. J. Coord. Chem. **2011**,64,3560–3574.



A4 - ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS FOTOSINTÉTICOS DE *LACTUCA SATIVA* L. CULTIVADA EN PRESENCIA DE As Y V.

Orellana, Marcos A.^{1,2}, Cordon, Gabriela², Lagorio, M. Gabriela¹, Lavado, Raúl S.² y Molina, Fernando V.¹

¹ Facultad de Cs. Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, CABA

² Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, CABA

orellana@qi.fcen.uba.ar

Introducción: El efecto de la presencia de As y V en los suelos sobre las plantas puede evaluarse en forma no destructiva a partir de un análisis de la variación de la fluorescencia de clorofila en el tiempo. Así es posible obtener distintos parámetros fotosintéticos que brindan información relevante sobre el estado fisiológico de la planta. **Objetivo:** Analizar las variaciones en los parámetros fotosintéticos y el contenido de pigmentos en hojas de lechuga (*Lactuca sativa* L.) sometidas a tratamientos en suelos que contienen As y V. **Materiales:** Se utilizaron hojas de lechuga crecidas en macetas durante 90 días, en invernáculo, con diferentes concentraciones de As, V y As+V respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo en dos tipos de suelos representativos de la región pampeana, uno con pH ácido y otro básico (muestreados en las cercanías de la ciudad de Junín, Provincia de Buenos Aires). **Metodología:** Se determinaron los parámetros fotosintéticos por fluorescencia resuelta en el tiempo (cinética de Kautsky)⁽¹⁾ durante la cosecha de las hojas, y la concentración de pigmentos fotosintéticos en hoja por métodos espectrofotométricos⁽²⁾. **Resultados:** La concentración total de pigmentos disminuyó frente a estos elementos contaminantes, pero en particular las antocianinas se incrementaron en ciertos casos como respuesta al estrés (Figura 1). Se observó daño crónico a nivel fotosintético en algunos tratamientos y algunos resultados de rendimiento cuántico de fotosistema II sugieren efecto sinérgico entre As y V. **Conclusiones:** Las metodologías espectroscópicas utilizadas permitieron detectar alteraciones a nivel de fotosíntesis, de distribución de energía y de concentración de pigmentos fotosintéticos como respuesta a altas concentraciones de As y V.

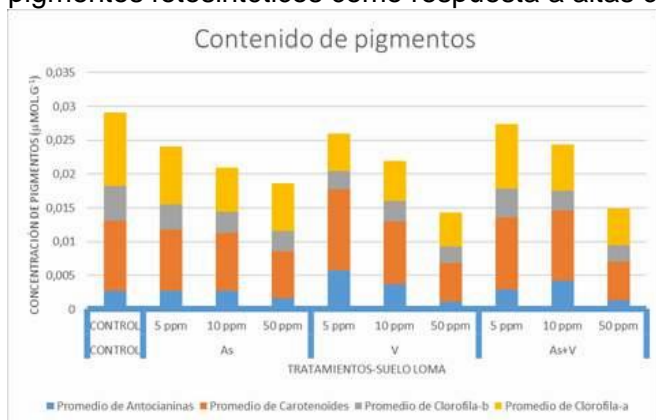


Figura 1. Concentración de pigmentos fotosintéticos en hojas de lechuga para cada tratamiento del suelo de la loma (suelo ácido, pH = 4).

Referencias

- 1) Lichtenthaler, H. et al. *Photosynthetica* **2005**, 43, 379-393.
- 2) Sims, D. A. y Gamon, J. A. *Remote Sens. Environ.* **2002**, 81, 337-354.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

A5 - ALTERACIONES EN VESÍCULAS UNILAMELARES DE DLPG INDUCIDAS POR DISTINTAS CONCENTRACIONES DEL PÉPTIDO ANTIBIÓTICO NISINA.

Juárez, A. Carolina¹; Sosa Morales, Marcelo C.²; Borsarelli, Claudio D.² y Álvarez, R.M.S.¹

¹Instituto de Química Física, Universidad Nacional de Tucumán, e INQUINOA (Instituto de Química del Noroeste Argentino, CONICET-UNT), San Lorenzo 456, San Miguel de Tucumán, 4000, Tucumán, Argentina; ²Instituto de Bionanotecnología, INBIONATEC-CONICET.

Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE). RN 9, Km 1125. G4206XCP, Santiago del Estero, Argentina.

caritoj3@gmail.com.

Introducción: La membrana bacteriana es el blanco de acción de numerosos agentes antimicrobianos, tales como la Nisina (Nis), un péptido catiónico (+5) de 34 aminoácidos. Si bien el mecanismo de acción de la Nis se basa en la interacción con el receptor específico, el lípido II, se ha demostrado que también tiene la capacidad de perturbar sistemas de membranas modelo compuestas por fosfolípidos aniónicos como los fosfatidilgliceroles. Las interacciones electrostáticas entre las cabezas lipídicas y el péptido producen perturbaciones locales en la estructura de la bicapa que conducen a la formación de poros en la membrana.¹ En este trabajo, se analizan estas alteraciones estructurales mediante Microscopía Raman, Dynamic Light Scattering (DLS) y Potencial Zeta.

Resultados: Se estudió el sistema formado por dilaurilfosfatidilglicerol (DLPG) en fase líquido-cristalino, a concentración constante (1.3mM), y Nis a distintas concentraciones (entre 1.3 y 13 μ M). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente. El estudio vibracional se basó en los cambios espectrales correspondientes a los estiramientos i) C-H (3000-2800 cm^{-1}), ii) C-C y PO₂⁻ (1150-1000 cm^{-1}) y iii) C=O (~1700 cm^{-1}) de las membranas lipídicas. Se observó que una mínima incorporación de Nis (1.3 y 2.6 μ M) produce un ligero aumento de la fluidez de la membrana. Sin embargo, la alteración más significativa ocurre a una concentración del péptido igual a 3.6 μ M: se destacan una disminución de los conformeros *gauche* en las cadenas acílicas y un mayor acoplamiento entre ellas, así como la deshidratación de la cabeza polar; estos cambios se correlacionan con una mayor rigidez de la bicapa lipídica. A concentraciones mayores del péptido (4.5 y 13 μ M), los indicadores Raman muestran que la membrana recupera parcialmente su fluidez.

Los resultados obtenidos por DLS reflejan una tendencia de los liposomas a la agregación a bajas concentraciones del péptido, pero con Nis a 3.6 μ M se observa una mayor polidispersión de tamaños de las vesículas, indicando que esta concentración sería crítica para la formación de poros y posible ruptura de las membranas de DLPG. Se incluyen además, resultados de Potencial Zeta que confirman la incorporación de Nis y/o la agregación de las vesículas.

Conclusiones: Se deduce que la concentración de Nisina equivalente a 3.6 μ M es crítica para la formación de poros transitorios en las membranas de DLPG. El péptido provoca un cambio en la organización lipídica de la membrana causando, en primera instancia, su agregación y luego su ruptura en estructuras más pequeñas. Este efecto desestabilizador también podría ser parte del mecanismo de acción bactericida de Nis.

Referencias

- 1) Driessen, A.J.M., *Biochemistry*, **1995**, 34,1606-1614.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

A6 - DETERMINACION DE LA INTERFERENCIA DE LA ZONA PELUCIDA EN LA OBTENCION DE LOS ESPECTROS RAMAN DEL CITOPLASMA DE OVOCITOS BOVINOS INMADUROS Y MADURADOS *IN VITRO*.

Jimenez Luis Emanuel¹, Roldán-Olarte, Mariela ² y Álvarez, Rosa María Susana¹.

- 1) INQUINOA (CONICET-UNT) Instituto de Química del Noroeste Argentino, Ayacucho 471, San Miguel de Tucumán, CP 4000, Tucumán, Argentina.
- 2) INSIBIO (CONICET-UNT) Instituto Superior de Investigaciones Biológicas, Chacabuco 461, San Miguel de Tucumán, CP 4000, Tucumán, Argentina. emanueljime@hotmail.com, m_roltan9@yahoo.com, myshukoalvarez@gmail.com

Introducción: La zona pelúcida (ZP), matriz extracelular que rodea a los ovocitos de mamíferos, está compuesta por glicoproteínas que interfieren en el estudio del citoplasma por microscopia Raman. Estas interferencias se deben a que las bandas típicas de proteínas y azúcares se superponen con las de los componentes del citoplasma(1). Por esta razón, el estudio de los cambios bioquímicos que ocurren en el citoplasma durante la maduración del ovocito requiere de la eliminación total de la contribución espectral de la ZP. En el presente trabajo se evalúan las diferencias espectrales que existen entre ovocitos bovinos inmaduros (INM) y madurados *in vitro* (MIV), empleando 2 métodos de eliminación de dicha contribución. El primero, consiste en la disgregación enzimática de la ZP, dando lugar a ovocitos -desnudos cuyos espectros se denominaron INM-S-ZP y MIV-S-ZP; el segundo método se basa en la resta espectral entre el espectro de la región del citoplasma de un ovocito completo y el espectro de su ZP (INM-R-ZP y MIV-R-ZP). La evaluación de los cambios que experimentan determinadas bandas de vibración, características de proteínas, azúcares y lípidos, se asociaron con las modificaciones bioquímicas que ocurren por la maduración del ovocito. El análisis espectral se complementó con métodos estadísticos.

Resultados Se observó que la disgregación enzimática permite observar diferencias significativas en los perfiles espectrales, especialmente en lo que respecta a las bandas a ~1300 (lípidos) y 1003 cm⁻¹ (proteínas), indicando que estas son buenos marcadores del estado madurativo del ovocito. Por el contrario, las diferencias espectrales entre INM-R-ZP y MIV-R-ZP fueron más sutiles, sugiriendo que el método aritmético para eliminar las bandas de la ZP no es lo suficientemente confiable. El software OMNIC Spectra, herramienta de búsqueda de contaminantes, Confirmó que la resta aplicada a los espectros INM y MIV de ovocitos completos sólo eliminó el 23% y el 10%, respectivamente, de la contribución espectral total de ZP. El análisis de componentes principales (ACP) aplicado a los espectros de ovocitos sin ZP evidenció que el 20% de los ovocitos sometidos a maduración *in vitro* no completaron con éxito este proceso. Esto concuerda con los resultados obtenidos por tinción nuclear de Hoëchst 33342 (indicador de la maduración).

Conclusiones: La ZP interfiere en la detección de los cambios espectrales que ocurren en el citoplasma durante la maduración. Al eliminar esta interferencia se identificaron los marcadores espectrales del estado madurativo de los ovocitos bovinos y se asignaron la mayoría de las bandas presentes en la subregión entre 1800 y 900 cm⁻¹.

Referencias: (1) G. Rizo, M. Roldán-Olarte, D. C. Miceli, L. E. Jimenez and R. M. S. Alvarez. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 83429-83437.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

A7 - PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD FARMACOLÓGICA DE DL- PIROGLUTAMATO DE MAGNESIO

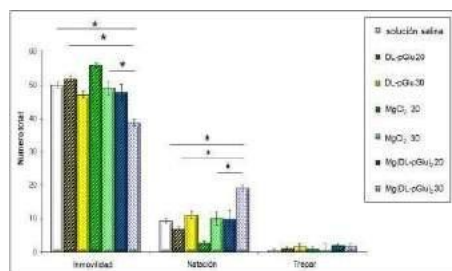
Martini Nancy¹, Parente Juliana E.¹, Toledo María E.², Escudero Graciela E.², Laino Carlos H.², Piro Oscar E.³ Echeverría Gustavo A.³, Williams Patricia A.M.¹, Ferrer Evelina G.¹

¹CEQUINOR, CONICET, CICPBA, UNLP. Boulevard 120 (60 y 64).1900, La Plata, Argentina.

²CENIIT-UNLaR. Av. Luis Vernet y Apóstol Felipe. 5300, La Rioja, Argentina.

³Departamento de Física (FCE-UNLP y IFLP-CONICET) 1900, La Plata, Argentina
nancymartini@quimica.unlp.edu.ar

Introducción: El magnesio es un elemento esencial, es requerido como cofactor en muchísimas reacciones enzimáticas y es uno de los metales de mayor concentración en el cerebro. Actualmente se sabe que la depresión mayor y el suicidio son una consecuencia de niveles bajos de magnesio y los síntomas pueden revertirse con un tratamiento con sus sales [1]. El ácido piroglutámico y sus derivados metálicos (pidolatos) se han utilizado durante mucho tiempo como medicamentos de suplementación [2] y cosméticos. Teniendo en cuenta esta información, nuestra hipótesis se basa en que la combinación de Mg (II) con el ácido piroglutámico en un nuevo compuesto pueda mejorar el efecto antidepresivo (efecto sinérgico). **Resultados:** Se sintetizó un nuevo derivado de magnesio, **Mg(DL-pGlu)₂**. Se determinó su estructura cristalina por difracción de rayos X, y se lo caracterizó fisicoquímicamente por medio de análisis elementales, termogravimetría y por diversas técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman, Reflectancia difusa, UV-Visible) tanto en solución como en estado sólido. Se evaluaron sus actividades biológicas *in vitro* y farmacológicas *in vivo*. Para los estudios de actividad antidepresiva *in vivo*, se hicieron análisis neuroconductuales en modelos animales (ratas Wistar, Test de Natación forzada (TNF) y prueba de campo abierto (PCA)). La prueba TNF demostró que el nuevo compuesto disminuye la inmovilidad en un 22% y aumenta el tiempo en la conducta de nadar a un 106%, manifestándose como antidepresivo, con efecto dosis-dependiente (Figura). Dada la relación entre la depresión y el hipertiroidismo se determinó la actividad antitiroidea. El compuesto se comporta como antitiroideo ya que es capaz de capturar yodo al formar complejos de transferencia de carga ($K_c = 45366.5 \pm 29 \text{ M}^{-1}$). El compuesto también exhibió actividad analgésica aumentando el tiempo de latencia. Además se evaluó su biodisponibilidad mediante su interacción con la albúmina con espectroscopia de fluorescencia 3D. **Conclusiones:** El complejo demostró tener un mayor efecto antidepresivo a la dosis más alta de 30 mg(Mg)/Kg. Además presentó actividad analgésica que se incrementó en un 70%, y actividad antitiroidea.



Referencias

- [1] Eby GA, Eby KL. *Med Hypotheses* **2006**; 67, 362–70.
[2] Couzinier J-P, Cousse . 3. 198H. FR-OS 2546064.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

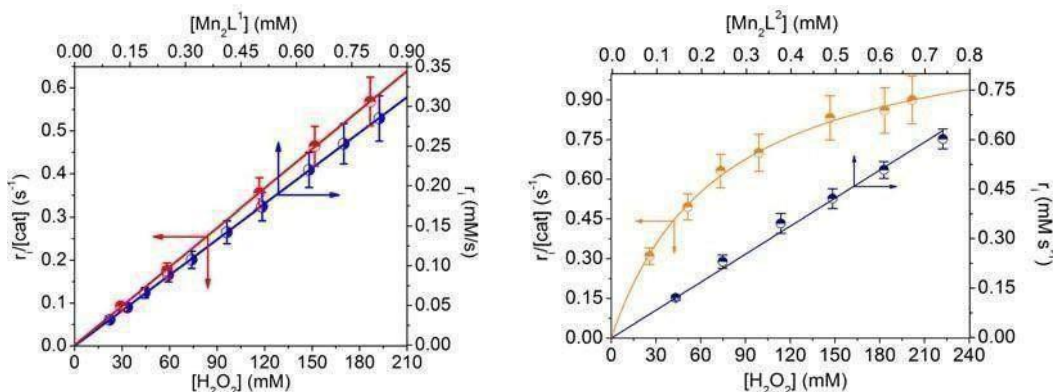
A8 - SÍNTESIS DE NUEVOS COMPLEJOS DE DIMANGANESO MIMÉTICOS DE CATALASAS CON LIGANDOS POLIDENTADOSASIMÉTRICOS

Merhotra Ripul,¹ Richezzi Micaela,^{1,2} Palopoli Claudia^{1,2} y Signorella Sandra^{1,2}

1. Instituto de Química Rosario, CONICET. Suipacha 570, S2002LRK, Rosario, Argentina
2. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 531, S2002LRK, Rosario, Argentina
palopoli@iquir-conicet.gov.ar

Introducción. Las catalasas de Mn (MnCAT) catalizan la descomposición de H₂O₂ empleando un centro dinuclear [Mn₂(-O₂C-Glu)(-O/OH/H₂O)] que alterna entre los estados de oxidación Mn^{III}₂ y Mn^{II}₂ (1). A pesar que los dos subsitios de Mn no son simétricos, la mayoría de los miméticos de MnCAT se han preparado con ligandos dinucleantes simétricos en los que los iones Mn están en entornos de coordinación idénticos. En este trabajo se intenta reproducir la singularidad del biositio con dos complejos disimétricos [Mn₂L¹(OMe)(OAc)₂]BPh₄ y [Mn₂L²(OAc)₂] obtenidos con H₂L¹ = 2-[[bis(2-piridilmetil)amino]metil]-6-[[[(bencil)(2-hidroxibencil)amino]metil]-4-metilfenol]y H₃L² = 2-[[bis(2-piridilmetil)amino]metil]-6-[[[(carboximetil)(2-hidroxibencil)amino]metil]-4-metilfenol], evaluar su actividad catalasa y compararla con la de análogos simétricos.

Resultados. Se obtuvieron y aislaron los complejos [Mn₂L¹(OMe)(OAc)₂]BPh₄ y [Mn₂L²(OAc)₂] que fueron caracterizados por espectroscopias IR, RMN de ¹H paramagnético, UV-vis, EPR, ESI-MS y ATG/DSC. Los dos complejos catalizan la dismutación de H₂O₂ con TON > 3000, siendo más eficiente el complejo con L⁽²⁾³⁻, el cual presenta cinética de saturación con el sustrato ($k_{cat}/K_M = 1060 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$), como se muestra en la figura. El seguimiento de la reacción por EPR y ESI-MS puso en evidencia que el ciclo catalítico involucra especies de Mn^{III,IV}₂ y que los complejos retienen la dinuclearidad durante la catálisis.



Conclusiones. Los resultados obtenidos muestran que la eficiencia catalítica varía $[Mn_2L^2(OAc)_2] > [análogos\ simétricos] > [Mn_2L^1(OMe)(OAc)_2]^+$. Por lo cual el rol del carboxilato terminal parece ser clave en la actividad CAT de este tipo de complejos.

Referencias

- (1) Signorella S., Palopoli C., Daier V., Ledesma G., en *Encyclopedia of Metalloproteins*, R. H. Kretsinger, E. A. Permyakov, V. N. Uversky (Eds.), Springer, NY, **2013**, 1283-1292.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

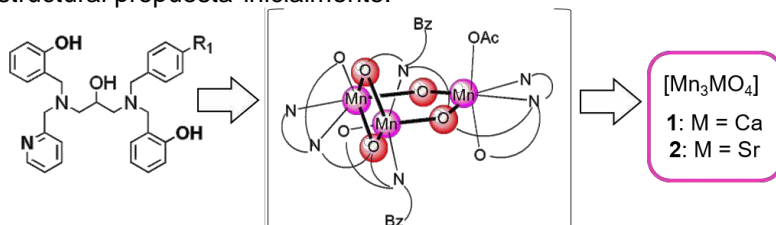
A9 - INTRODUCCION DE Ca EN COMPLEJOS TRINUCLEARES DE MN: HACIA MODELOS DEL SITIO DE DESPRENDIMIENTO DE OXIGENO

Ledesma Gabriela¹, Signorella Sandra¹.

¹IQUIR (Instituto de Química Rosario), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina. ledesma@iquir-conicet.gov.ar

Introducción: Uno de los grandes desafíos de la Química Bioinorgánica es obtener compuestos artificiales que mimeticen estructural y funcionalmente metaloenzimas específicas. La utilización de ligandos especialmente diseñados para reproducir el entorno de coordinación del metal en los sitios naturales, afecta la nuclearidad de los centros metálicos de los complejos sintéticos resultantes y modulan su geometría. El cluster catalítico Mn_4CaO_n del sitio de desprendimiento de oxígeno (OEC) del fotosistema II constituye el ejemplo clave para el diseño de catalizadores para la oxidación de agua. En ese sentido, recientemente se informaron especies de manganeso sintéticas de alta nuclearidad que modelan el citado cluster [1] En dicho marco, este trabajo persigue la obtención de un modelo estructural del subsitio tetranuclear heterometálico del OEC, $[Mn_3CaO_4]^{6+}$.

Resultados: En este trabajo se emplearon ligandos del tipo N_3O_3 diseñados en este laboratorio [2], que posibilitaron la obtención del complejo trinuclear conteniendo el centro $[Mn_3(\mu-OR)_4]^{5+}$ [3]. Partiendo de clusters trinucleares, se obtuvo **1** por incorporación de Ca al core multinuclear. Los resultados espectroscópicos registrados por espectrometría de masas, espectroscopía EPR e IR y por AE son discutidos en profundidad y permiten postular la fórmula molecular $[Mn_3L_2Ca(OAc)_4(O)_2(H_2O)_5]$. Paralelamente, se sintetizó y caracterizó el homólogo de Sr **2**, que permite confirmar la hipótesis estructural propuesta inicialmente.



Conclusiones: La viabilidad del complejo trinuclear como un precursor para la síntesis de nuevos clusters fue demostrada con la exitosa obtención de **1** y **2**. Además **1** se muestra como un nuevo ejemplo de subsitio tetranuclear heterometálico $[Mn_3MO_4]$.

Referencias

- 1) a) Lee, H., Tsui, E., Agapie, T. *Chem. Comm.* **2017**, 6832-6835. b) Evangelisti, F., Güttinger, R., More, R., Lubner, S., Patzke, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18734-18737
- 2) Ledesma, G., Signorella, S.R. *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53, 5699-pf.
- 3) Ledesma, G., Anxolabéhère-Mallart, E., Rivière, E., Mallet-Ladeira, S., Hureau, C., Signorella, S. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2545-2553.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

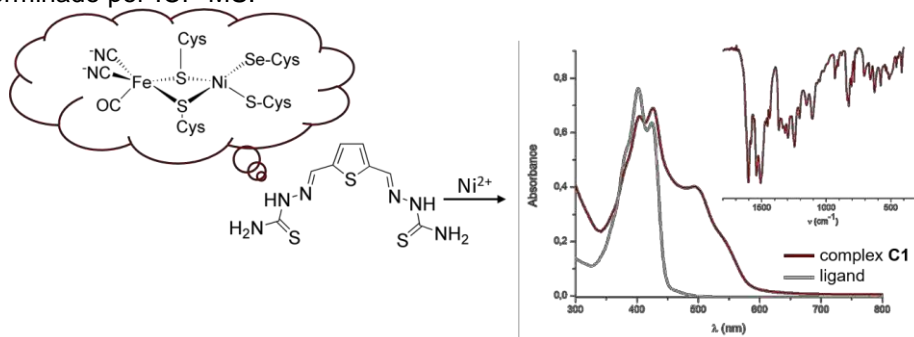
A10 - SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE DERIVADOS DE TIOFENOS EN LA BÚSQUEDA DE MODELOS DE [NiFe] HIDROGENASAS

Ledesma Gabriela¹, Lopez Andreoli Carolina².

¹IQUIR (Instituto de Química Rosario), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Fac. Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina; ² Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina.
ledesma@iquir-conicet.gov.ar

Introducción: Las [NiFe] hidrogenasas (Hasas) son metaloenzimas naturales que catalizan la reducción reversible de protones en H₂ y su sitio activo está compuesto de un singular complejo heterodinuclear de NiFe [1]. Su entendimiento es crítico, dadas las implicancias en el desarrollo de catalizadores económica y ambientalmente viables para la producción de H₂ [2]. Con el objetivo de obtener sitios metálicos que reproduzcan las particularidades estructurales del sitio activo de [NiFe]Hasas, este trabajo propone el diseño y la obtención de proligandos que conduzcan a derivados 'NiN_xS_y'.

Resultados: Se obtuvieron derivados de tiofenos inéditos conteniendo el motivo N_xS_y, empleando rutas sintéticas eficientes y partiendo de materiales accesibles comercialmente. De manera adicional, se evaluó su capacidad complejante empleando diversos métodos espectroscópicos y por reacción con fuentes de níquel, en variadas condiciones experimentales. En particular, el derivado sintetizado **C1** fue analizado por espectroscopía de IR y espectroscopía de RMN y su contenido de metal determinado por ICP-MS.



Conclusiones: Los nuevos derivados de tiofeno probaron ser apropiados proligandos, que condujeron exitosamente a derivados del tipo 'NiN_xS_y'. Su obtención permite la disponibilización inicial del subsitio de Ni, preparando el ulterior anclaje de Fe.

Referencias:

- 1) Sickerman N.S., Hu Y. (2019) Hydrogenases. In: Hu Y. (eds) Metalloproteins. Methods in Molecular Biology, vol 1876. Humana Press, New York, NY.
- 2) Lubitz, W., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 4081–4148.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

A11 - COMPLEJOS TERNARIOS DE COBRE CON 2,2'-BIQUINOLINA COMO AGENTES ANTITUMORALES. ESTUDIOS BIOLÓGICOS EN MODELOS DE CULTIVOS CELULARES EN DOS Y TRES DIMENSIONES

Cadavid-Vargas, Juan Fernando¹, Villa-Pérez Cristian¹, Soria Delia Beatriz¹ y Di Virgilio Ana Laura¹.

¹ CEQUINOR (CONICET-UNLP) Bv120 N1465 e 60 y 64, La Plata, Argentina
aldivirgilio@biol.unlp.edu.ar

Introducción

Los complejos de coordinación de cobre han sido ampliamente estudiados como agentes antitumorales, ofreciendo una eventual alternativa para el tratamiento del cáncer. Tanto el ligando como el metal desempeñan un papel importante en las propiedades farmacológicas del complejo.

Este estudio evalúa el efecto de los complejos ternarios de 2,2'-biquinolina con cobre y sulfametazina (SMTCu) o sulfaquinoxalina (SDQCu) como agentes antitumorales en modelos 2D (monocapa) y 3D (esferoides multicelulares) derivados de células de tejido pulmonar canceroso A549.

Resultados

Ambos complejos redujeron significativamente la viabilidad celular ($p < 0,001$) evaluada por el ensayo MTT en el modelo 2D después de 24 hs (IC_{50} 1,79 y 1,59 μ M, para SMTCu y SDQCu, respectivamente). El estrés oxidativo se evaluó a través del nivel de especies reactivas de oxígeno (ROS) determinado por citometría de flujo utilizando 2',7' diclorodihidrofluoresceína diacetato (H2DCF). Se observó un incremento desde 1 μ M SMTCu y 0,5 μ M SDQCu ($p < 0,001$). Este efecto se vio potenciado cuando las células se co-incubaron con 100 μ M butionina sulfoximina, un inhibidor de la enzima responsable del primer paso en la síntesis de glutatión (GSH). Asimismo, se demostró también que la relación de glutatión reducido a glutatión oxidado (GSH/GSSG) disminuye con la concentración a partir de 1,5 μ M SMTCu y 2 μ M SDQCu ($p < 0,001$). Cuando se trataron las células tumorales con scavengers de ROS en simultáneo con los complejos, se pudo observar que hay recuperación de la viabilidad celular (IC_{50} 1,962 y 1,919 μ M, para SMTCu y SDQCu, respectivamente), indicando que la producción de ROS está involucrada, al menos parcialmente, en la citotoxicidad de los complejos. Ambos complejos mostraron efecto genotóxico desde 0,5 μ M SMTCu y 1 μ M SDQCu, el cual se profundiza cuando se emplea una enzima de restricción *Endo III* que escinde pirimidinas oxidadas ($p < 0,001$).

Por otro lado, esferoides multicelulares fueron cultivados por medio de la técnica de *liquid-overlay* y se trataron con los complejos durante 24 hs. Ambos complejos disminuyeron la viabilidad celular determinada con la técnica de resazurina (IC_{50} 4,51 y 4,75 μ M, para SMTCu y SDQCu, respectivamente, $p < 0,001$).

Conclusiones

Estos estudios permiten concluir que ambos complejos estudiados ejercen un efecto citotóxico tanto en los modelos celulares 2D y 3D, el cual está vinculado al aumento de los niveles de ROS y al consumo de GSH. Igualmente, el efecto genotóxico está asociado a un daño oxidativo. Ambos compuestos son buenos candidatos para ser evaluados como potenciales agentes antitumorales alternativos a los tratamientos oncológicos actuales.



A12 - NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNETICAS RECUBIERTAS CON QUITOSANO Y EUDRAGIT E PO. ENSAYOS EN CULTIVOS CELULARES.

J. Nicolás Cabrera¹, Jimena H. Martínez², Oscar E. Pérez², Martín Negri¹.

1. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Argentina.
 2. Departamento de Química Biológica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- ncabrera@qi.fcen.uba.ar

Introducción.

Las nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de hierro recubiertas (SPION), han sido constantemente estudiadas debido a su amplio espectro de aplicaciones. Por ejemplo poder dirigir especies asociadas a las mismas dentro de sistemas biológicos.

Para aplicaciones biomédicas, es esencial desarrollar SPIONs recubiertos con materiales biocompatibles, es decir, que no generen respuestas de antígenos. De este modo, el objetivo de este trabajo es desarrollar materiales no citotóxicos a partir de nanopartículas de magnetita recubiertas con polímeros biocompatibles como quitosano y Eudragit E Po (EPO).

Resultados.

Mediante el análisis de DLS de las partículas sintetizadas, se observa que el radio hidrodinámico de las partículas desnudas es de alrededor de 85nm, mientras que el radio hidrodinámico que las partículas recubiertas por alguno de los dos polímeros estudiados es menor (20-40nm). Este fenómeno sugiere que las partículas de magnetita forman agregados que, al encapsular con los polímeros, se desagregan formando suspensiones más estables. De este modo, fue posible movilizar en solución suspensiones de magnetita recubierta.

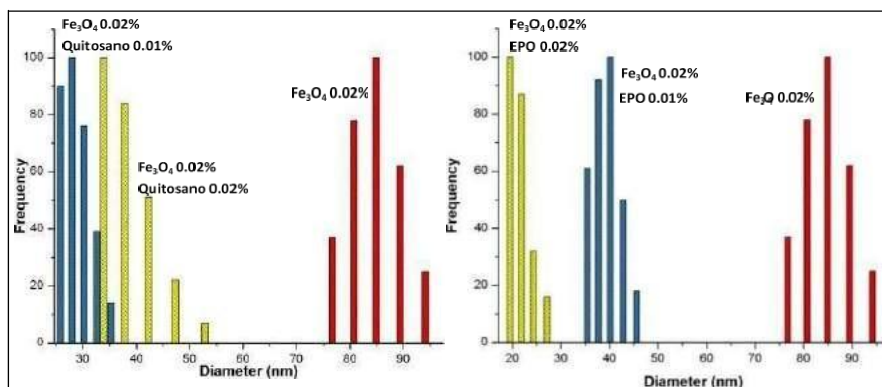


Figura 1. Distribución de tamaños de las nanopartículas de magnetita desnudas, recubiertas con quitosano y recubiertas con EPO.

Respecto a los resultados de los ensayos de citotoxicidad, la magnetita recubierta con alguno de los dos polímeros muestra una mayor citotoxicidad que la magnetita desnuda (a concentraciones altas). Utilizando concentraciones menores a 0,1g/ml, no se observaron efectos citotóxicos en ningún caso.

Conclusiones.

Se observó que las nanopartículas de magnetita recubiertas tanto con EPO como con quitosano, forman suspensiones estables. Estas suspensiones favorecieron la movilización magnética de las partículas en solución. Las partículas estudiadas no presentaron citotoxicidad apreciable en bajas concentraciones.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

A13 - EFECTOS PRODUCIDOS POR LA INTERACCIÓN DE DODAC Y DODAC+CHALCONA CON LIPOSOMAS DE DMPC

Navarro, A.¹, Corrales, F.¹, Díaz, S.B.², Zampini, I.C.³, Isla, M.I.³, Gervasi, C.⁴ y Alvarez, P.E.^{1,5}

¹Instituto de Física. ²Instituto de Química Física. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, Ayacucho 471, Tucumán. ³Facultad de Ciencias Naturales e IML, UNT, San Lorenzo 1469. Instituto de Bioprospección y Fisiología Vegetal (CONICET- UNT). ⁴INIFTA-CONICET y Facultad de Cs. Es. UNLP. Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 y 47 La Plata. Argentina. ⁵INQUINOA-CONICET.UNT.

Email: fer.corralesch@gmail.com ; palvarez@fbqf.unt.edu.ar

Introducción: 2',4'-dihidroxichalcona (DHchal) es un compuesto bioactivo presente en el extracto etanólico de *Zuccagnia punctata*, con actividad antibacteriana en cepas de bacterias Gram (-) resistente a antibióticos. El objetivo de este trabajo es estudiar la estabilidad y características estructurales en sistemas modelo de membranas lipídicas de DMPC (1,2-dimiristoil-sn-glicero-3-fosfatidilcolina) más DODAC (cloruro de dimetil dioctadecil amonio) en interacción con DHchal. Se utilizaron técnicas electroquímicas: Voltamperometría Cíclica (VC) e Impedancia Electroquímica (EIS) para conocer la naturaleza de la interacción entre la biomolécula (DHchal) y dicho sistema de membranas lipídicas soportadas sobre electrodo de oro (Au). Se empleó una celda convencional de tres electrodos: Trabajo, superficie de Au modificada con membrana de DMPC+DODAC y DMPC+DODAC dopada con DHchal, Referencia: ECS y Contra- electrodo: placa de Pt de gran área. Se realizaron ajustes paramétricos de los datos experimentales de impedancia usando el método de cuadrados mínimos no lineales y complejos.

Mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se analizaron comparativamente espectros obtenidos con liposomas (MLV's) de DMPC+DODAC y de DMPC+DODAC dopados con DHchal.

Resultados: Los parámetros electroquímicos permitieron detectar un leve aumento en el número de defectos en la membrana lipídica soportada producidos por la presencia de DHchal. Este sistema en presencia de DHchal contrarresta levemente el efecto del DODAC. Del análisis de los espectros de FTIR observamos que: en la región hidrofóbica de la bicapa lipídica se observó que DODAC produce corrimiento hacia mayores valores de T_m (temperatura de transición de fase gel ↔ líquido cristalino) con respecto al lípido puro. En la región hidrofílica, DODAC+DHchal produce deshidratación del grupo fosfato en los liposomas de DMPC. Mientras que en ambas poblaciones (libre y enlazada) del grupo carbonilo, DODAC produce corrimiento de las frecuencias hacia menores valores, el agregado de DHchal al sistema DMPC+DODAC contrarresta levemente el efecto anterior sobre este grupo con respecto al lípido puro. **Conclusiones:** La presencia de DODAC en la membrana lipídica de DMPC produciría un efecto de mayor empaquetamiento de la misma a la temperatura de trabajo. El agregado de DHchal disminuye levemente este efecto a la concentración ensayada.

Referencias:

- 1) Diamanti, E., Gregurec, D., Rodríguez-Presa, M. J., Gervasi, C.A., Azzaroni, O., y Moya, S.E., *Langmuir*, **2016**, 32, 6263–6271.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

A14 - OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIOS DE ACTIVIDAD SUPERÓXIDO DISMUTASA DE UN COMPLEJO DE MANGANESO INMOVILIZADO SOBRE SÍLICA EMPLEANDO CLICK CHEMISTRY

Richezzi Micaela y Signorella Sandra.

Instituto de Química Rosario, CONICET. Suipacha 570, S2002LRK, Rosario, Argentina
Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR. Suipacha 531, S2002LRK,
Rosario, Argentina richezzi@iquir-conicet.gov.ar

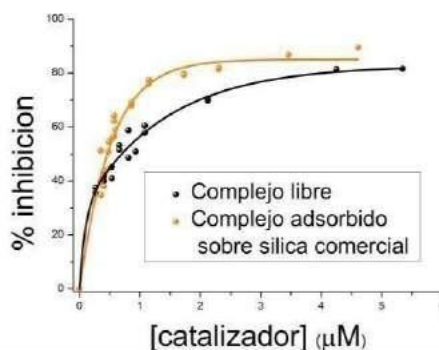
Introducción: Reproducir la capacidad catalítica de manganoenzimas con compuestos biomiméticos que puedan emplearse en procesos limpios y sustentables es un desafío para la Química Bioinorgánica, fundamentalmente por su aplicación potencial como agentes detoxificantes en tratamientos terapéuticos contra el estrés oxidativo, con alto impacto farmacológico. La inserción del catalizador en sólidos porosos ofrece la posibilidad de reproducir ciertas propiedades del sitio catalítico nativo, como son la hidrofobicidad y el confinamiento, además de otorgarle estabilidad. El término -click chemistry se refiere a la reacción de cicloadición de Huisgen [3+2] azida-alquino, que se ha empleado para la inmovilización de complejos en soportes sólidos¹.

Resultados y Conclusiones: Se sintetizó un ligando -clickable a partir de la reducción del 1,3-bis(salicilidenamino)propano y posterior adición de grupos alquino, y se obtuvo un complejo mononuclear de manganeso.

Se realizó un diseño de experimentos para determinar la condición óptima de funcionalización de sílica con (3-bromopropil)triclorsilano, evaluando los factores temperatura, atmósfera de nitrógeno, tiempo y extracción con Soxhlet. Se utilizó sílica comercial (silicagel 60, 70-270 mesh) y mesoporosas MCM-41 y SBA-15 para la funcionalización. Posteriormente se realizó la conversión a azida, de modo que fuese posible una reacción -click entre este grupo y los grupos alquino del ligando. Esta reacción se llevó a cabo empleando dos catalizadores, resultando el $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$ el más adecuado. Se generó el complejo in situ agregando perclorato de Mn(II) a la sílica funcionalizada con el ligando y se caracterizó el material obtenido en todas las etapas por IR, TGA, CHN, EPR y adsorción-desorción de N_2 . Se midió la actividad superóxido dismutasa del complejo libre e inmovilizado, por el método indirecto de fotorreducción del NBT como indicador. La unión al soporte sólido resultó en un incremento en la actividad del complejo, ya que se obtuvo una k_{cat} del doble a la correspondiente al complejo en solución ($3,19 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Referencias

- 1) Chaignon, J., *Dalton Transactions*, **2014**, 43 (25), 9704-9713.

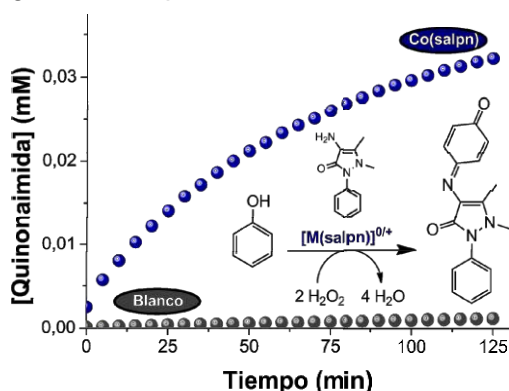


A15 - SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD PEROXIDASA DE COMPLEJOS METÁLICOS CON BASES DE SCHIFF

Ferreyra Joaquín, Palopoli Claudia y Signorella Sandra

Instituto de Química Rosario, CONICET. Suipacha 570, S2002LRK, Rosario, Argentina
Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario.
Suipacha 531, S2002LRK, Rosario, Argentina
ferreyra@iquir-conicet.gov.ar

Introducción: La lignina es el polímero biológico más abundante en la naturaleza después de la celulosa y constituye la mayor fuente renovable de compuestos aromáticos. Sin embargo, a pesar de los avances llevados a cabo en las últimas décadas, el desarrollo de procesos que permitan su valorización a gran escala es un desafío pendiente. Se ha visto que es posible reproducir la acción de las enzimas ligninolíticas presentes en la naturaleza con compuestos organometálicos⁽¹⁾. En



particular, los complejos metálicos de bases de Schiff poseen una variada química redox, capaz de ser modulada mediante la acción de sustituyentes en el ligando y/o la modificación de las condiciones de reacción.

Resultados y conclusiones: En el presente trabajo, una serie de complejos de Mn(III), Cu(II) y Co(II) con bases de Schiff derivadas del 1,3-bis(salicilidenamino)propano (salpn) fueron sintetizados y caracterizados, y se evaluó su actividad en la oxidación de compuestos modelo de unidades estructu-

rales de lignina, empleando H₂O₂ como oxidante, a pH 7 y 9 y temperatura ambiente. La oxidación de fenol por H₂O₂ en presencia de un exceso de 4-aminoantipirina fue monitoreada a 500 nm, máximo de absorción del aducto quinonaimida, mientras que el seguimiento de la oxidación de 2,6-dimetoxifenol (2,6-DMP) fue realizado a 470 nm, longitud de onda correspondiente al producto coerulignona.

En la oxidación de fenol a pH 7, los complejos de Mn(III) y Cu(II) fueron los más activos, catalizando la conversión de entre 4,4 y 4,8 μmoles de sustrato/μmol de catalizador en 2 h de reacción. A pH 9, el complejo de Co(II) fue el de mejor desempeño, siendo la velocidad de la reacción catalizada alrededor de 60 veces más rápida que la reacción sin adición de catalizador. El comportamiento de los complejos de Mn(III) a pH básico fue interpretado en términos de la formación de dímeros μ-oxo de Mn(IV), los cuales catalizan la dismutación del H₂O₂, provocando una pérdida en la actividad. En la oxidación de 2,6-DMP a pH 7, la existencia de tiempos de inducción iniciales fue responsable de conversiones similares a los de la reacción sin adición de complejo. Sin embargo, los resultados obtenidos en experimentos de oxidación aeróbica de 2,6-DMP realizados sin agregado de H₂O₂ sugieren que los complejos de Mn(III) en estudio son buenos activadores de O₂.

Referencias:

(1) Kärkäs, M. D., Matsuura, B. S., Monos, T. M., Magallanes, G., Stephenson, C. R. J., *Org. Biomol. Chem.*, 2016, **14**, 1853-1914.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

A16 - EL ROL DEL *CROWDING* MOLECULAR EN LA DINÁMICA DE METALOPROTEÍNAS

Scocozza, Magalí F.; Oviedo-Rouco, Santiago; Szuster, Jonathan; Zitare, Ulises y Murgida, Daniel H.

INQUIMAE y DQIAQF. FCEyN, UBA.

Pabellón 2, Ciudad Universitaria, CP 1428 - Buenos Aires, Argentina.


Correo electrónico: magaliscocozza@gmail.com

Introducción

Nuestro conocimiento actual de la dinámica estructural y propiedades funcionales de metaloproteínas redox proviene de experimentos realizados en soluciones acuosas diluidas. Este tratamiento no tiene en cuenta ciertas propiedades a las que están sometidas las proteínas en los ambientes biológicos, por ejemplo elevado *crowding* molecular y fuertes campos eléctricos locales. En este trabajo se estudian los efectos de dos viscosantes (PEG4000 y sacarosa), que actúan como agentes de *crowding*, en la transferencia electrónica de la cupredoxina azurina y en la transición alcalina de la hemoproteína citocromo c (Cyt).

Resultados

En primer lugar, estudiamos la constante de la transferencia electrónica (k_{TE}) de la azurina utilizando voltametría cíclica. Estudiamos el efecto de la viscosidad, y observamos una dependencia de la forma $k_{ET} \propto \eta^{-\gamma}$, idéntica para ambos agentes de *crowding*, por lo que el efecto cinético observado se debe al aumento de la viscosidad. Postulamos que este fenómeno se debe a que la transferencia electrónica heterogénea de la azurina depende de la relajación proteína-solvente, es decir se realiza bajo controlfriccional.

Por otro lado estudiamos la transición alcalina del Cyt, un equilibrio conformacional dependiente del pH ($pK_a \approx 9.4$) que implica un intercambio Met  Lys del ~~ligando~~ ~~al~~ el hierro hémico utilizando espectroscopia Raman. Cyt presenta una transición alcalina a viscosidades altas de igual modo que lo hace a 1 cP, aunque se ven afectados parámetros termodinámicos y cinéticos. Observamos una disminución del pK_a de la transición alcalina, así como una disminución de las constantes cinética del proceso.

Conclusiones

El trabajo presentado evidencia el impacto del *crowding* tanto en la transferencia electrónica como en la dinámica estructural de metaloproteínas redox. Las viscosidades intracelulares se han reportado entre 1 y 400 cP, siendo de 35-63 cP bajo condiciones normales en la mitocondria y un orden de magnitud mayor en condiciones apoptóticas.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**A17 - INTERACCION DE GALACTOOLIGOSACÁRIDOS Y LACTULOSA CON
LIPOSOMAS DE
DPPG EN ESTADO ANHIDRO**

Norma M. Ale¹, Aida Ben Altabef^{1,2}, Andrea Gomez Zavaglia³ y Sonia B. Díaz¹

¹Instituto de Química Física. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. U.N.T. San Lorenzo 456. T4000CAN Tucumán, Argentina. Instituto de Química del Noroeste (INQUINOA)-CONICET-Tucumán, Argentina.³ (CIDCA)-CONICET- UNLP, Argentina. e-mail: a_norma_@hotmail.com

Introducción: Las membranas lipídicas son el principal foco del daño durante la deshidratación, su interacción con los azúcares juega un papel vital en el mantenimiento de su integridad estructural y su funcionamiento adecuado.

La naturaleza de los carbohidratos galactooligosacáridos (GOS) y lactulosa tienen probada acción prebiótica y capacidad de actuar como protectores de bacterias lácticas expuestas a deshidratación. La principal función de un protector es regular la pérdida y el intercambio de agua de las estructuras biológicas. Estas propiedades protectoras pueden explicarse sobre la base de su capacidad para formar matrices vítreas de alta viscosidad y baja movilidad molecular, donde las interacciones moleculares están restringidas. Sin embargo, el estado vítreo es una condición necesaria pero no suficiente para explicar la capacidad protectora de los azúcares. Éstos pueden reemplazar moléculas de agua durante el secado, preservando así las estructuras y funciones fisiológicas de macromoléculas celulares, y evitar el daño bacteriano y/o la muerte en estado anhidro. La información disponible es fundamentalmente empírica y no se conocen a nivel molecular los mecanismos de interacción de estos protectores con membranas lipídicas.

Objetivos: Estudiar por espectroscopia de infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) la interacción de (GOS) y lactulosa con los principales grupos funcionales de membranas lipídicas de dipalmitoilfosfatidilglicerol (DPPG), en estado anhidro.

Resultados: Los espectros de liposomas liofilizados de DPPG previamente resuspendidos en soluciones de GOS y lactulosa al 10, 20 y 40 % p/v en H₂O miliQ, se obtuvieron a diferentes temperaturas y se analizaron comparativamente con el de DPPG puro. Por FTIR la frecuencia del estiramiento antisimétrico del grupo fosfato (principal centro de hidratación) mostró desplazamiento hacia menores frecuencias. Las medidas de DSC mostraron que las interacciones de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas, en los complejos oligosacáridos:DPPG, disminuyen como consecuencia de la disminución en la temperatura de transición de fase gel ↔ líquido cristalino (T_m) con respecto a la del lípido puro altamente empaquetado, en estado anhidro, a medida que aumenta el porcentaje de ambos azúcares en los sistemas GOS:DPPG y lactulosa:DPPG. .

Conclusiones: Se observó reemplazo del agua estructurada en el grupo fosfato del lípido con formación de enlaces de H con ambos azúcares. La disminución de la T_m, se debería a un menor ordenamiento de las cadenas hidrocarbonadas del lípido, producida por los oligosacáridos, lo que favorecería a los liposomas de oligosacáridos:DPPG, a que sean menos propensos a la rotura y liberación, después del tratamiento de rehidratación.

Referencias

- 1) Díaz, S. B.; Ale N. M.; Ben Altabef, A.; Tymczyszyn, E.; Gomez-Zavaglia A., RSC Adv., **2017**, 7, 24298–24304.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**A18 - ESTUDIO DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA ELECTRONICA
INTRAMOLECULAR EN LA NITRITO REDUCTASA DEPENDIENTE DE Cu (NirK)**

Duré Andrea B, González Pablo J, Rivas María G, Ferroni Félix M, Cristaldi Julio C,
Rizzi Alberto C, Brondino Carlos D

Depto. de Física, Fac. de Bioquímica y Cs. Biológicas, Univ. Nacional del Litoral.
Paraje El Pozo s/n (Ciudad Universitaria) Santa Fe, CP S3000ZAA, (ARGENTINA)

e-mail: adure@fbc.unl.edu.ar

Introducción. La nitrito reductasa dependiente de cobre (NirK) es una enzima clave del ciclo geoquímico del N, ya que cataliza la conversión de nitrito (NO_2^-) en óxido nítrico (NO), un gas de efecto invernadero que además es capaz de degradar el O_3 en la atmósfera.^{1,2} Para comprender el funcionamiento de esta enzima, caracterizamos mediante técnicas cinéticas y espectroscópicas diferentes variantes sitio-dirigidas que modifican el entorno de coordinación y/o los potenciales de reducción (E°) de los centros de cobre tipo I (T1) y tipo II (T2) presentes en NirK.

Resultados. NirK *wild-type* (*wt*) y las variantes H171C y E315A fueron producidas de forma recombinante. H171C se generó para modificar directamente el puente Cys-His que conecta los dos iones Cu de NirK, mientras que E315A se produjo para estudiar cómo la modulación del E° del sitio activo (T2) afecta la velocidad de transferencia electrónica (k_{ET}) T1 \rightleftharpoons T2 y la cinética de reducción de nitrito a NO . Se utilizaron técnicas cinéticas de estado estacionario, y espectroscopías de absorción UV-Vis y CW-EPR.

Las propiedades moleculares de las variantes (estructura cuaternaria, contenido de metales) son similares a las de *wt*-NirK. Las espectroscopías UV-Vis y EPR mostraron que ambas variantes contienen centros de Cu T1 y T2 en estado cúprico (Cu^{2+} , $[\text{Ar}] 3d^9$), aunque las señales EPR correspondientes a los T2 fueron ligeramente diferentes a las de *wt*-NirK. Además, E315A produjo una k_{cat} idéntica a *wt*-NirK (20 s^{-1}), pero una K_M tres veces más grande ($60 \mu\text{M}$). H171C no mostró actividad catalítica.

Conclusiones. Los residuos de aminoácidos H171 y E315 no afectan la estructura cuaternaria ni el contenido de metales. La variante H171C es inactiva mientras que E315A presenta k_{cat} idéntico al de NirK pero un K_M mayor. Esto podría significar que el ajuste del potencial de reducción del ion Cu^{2+} en el sitio activo (T2) afecta la velocidad de unión del sustrato debido a un incremento en la k_{ET} T1 \rightleftharpoons T2.

Referencias

- 1) Zumft, W. G., *Microbiol. Mol. Biol. R.*, **1997**, 61, 533-616.
- 2) Averill, B. A., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2951-2964.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**A19 - COMPORTAMIENTO A PH ÁCIDO Y FISIOLÓGICO DEL COMPLEJO N- ACETIL-L-
CISTEÍNA CON DIPALMITOILFOFATIDILCOLINA.**

Cobos Picot, Rafael A.^{1,2}, Arias JuanM.³, Ben Altabef Aida^{1,2}, Tuttolomondo, María Eugenia^{1,2} y
Díaz, Sonia B.²

¹INQUINOA-CONICET, ²Instituto de Química Física. Facultad de Bioqca., Qca.y Farmacia, U.N.T. San Miguel de Tucumán, R. Argentina.

³INIQUI CONICET, Box 620, Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, U.N.Sa., Salta. R. Argentina.
e-mail: ale_cobospicot@yahoo.com.ar

Introducción: La N-acetil-L-cisteína(NAC) es usada como fármaco por sus propiedades mucolíticas deshidratando las mucosas y provocando una ruptura de los enlaces disulfuro en las secreciones mucolíticas. Al ser incorporado como fármaco en solución acuosa, es interesante el estudio de su interacción con sistemas modelo de vesículas multilamelares de dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) y así poder inferir su mecanismo de acción.

Las interacciones se estudiaron a pH ácido (1,7-2,5) y pH fisiológico (7-7,4) con vesículas multilamelares (liposomas) de dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC), en estados gel (30 °C) y líquido cristalino (50 °C), realizando estudios experimentales mediante espectroscopias FTIR y Raman y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Resultados: El complejo NAC:DPPCa pH ácido no presenta cambios en la temperatura de transición (T_m), pero a pH fisiológico cambia hacia mayores valores con respecto al lípido puro, estabilizando la fase gel.

En la interfaz del lípido se encuentran las poblaciones de los grupos carbonilo. En estado gel a pH ácido y fisiológico se observa una disminución de la población enlazada del mismo. En la región hidrófila del lípido, la interacción de la NAC a pH fisiológico es mucho más importante que a pH ácido. Se observa un mayor corrimiento hacia frecuencias más altas en la banda del estiramiento antisimétrico del grupo PO₂. Ésto indicaría una fuerte interacción de la NAC, sustituyendo el agua de hidratación.

Conclusiones: Se puede inferir que la interacción de NAC con el lípido altera la capa de hidratación en la cabeza polar de la membrana lipídica, así como también la fluidez de la misma. Éste comportamiento explicaría su efecto como fuerte agente mucolítico.

Referencias:

1) Bagatolli, L. A.; Ipsen, J. H.; Simonsen, A. C.; Mouritsen, O. G., *Progress in Lipid Research*, **2010**, 49(4), 378-389.

2) Arias J. M., Tuttolomondo M. E., Díaz S. B. Ben Altabef A., *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122, 5193-5204.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**B1 - ESPECTROS VIBRACIONALES DE DOS OXALATOS DE BISMUTO (III):
 $\text{Bi}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4$ y $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**

Enrique J. Baran *, Ana C. González-Baró y Vicente L. Barone

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR/CONICET-UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Bvd. 120 Nr. 1465, 1900-La Plata.

(*E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar)

INTRODUCCIÓN. Continuando con nuestros estudios espectroscópicos de oxalatos de metales pesados, hemos sintetizado y analizado los espectros de IR y Raman de los dos oxalatos de Bi(III) del título. Ambos compuestos fueron sintetizados a partir de soluciones de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (en medio HNO_3 1M) y ácido oxálico, utilizando una técnica conocida [1] con ligeras modificaciones, y caracterizados por difracción de rayos X en polvos. Sus espectros de IR fueron registrados con un instrumento FTIR- Bruker-EQUINOX 55, utilizando la técnica de pastillas de KBr. Los espectros Raman fueron obtenidos con un microscopio Raman Thermo Scientific DXR, empleando la línea de 532 nm de un láser de estado sólido como fuente de excitación.

RESULTADOS y DISCUSIÓN. El espectro vibracional del $\text{Bi}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4$ fue analizado en base a su estructura cristalina [2], mientras que el del heptahidrato se discute en relación a datos estructurales de otros compuestos similares, reportados en la literatura [3] y en base a este análisis se pudo hacer una primera propuesta estructural para el mismo.

CONCLUSIONES. Los espectros de IR y Raman del $\text{Bi}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4$ resultaron claramente consistentes con sus peculiaridades estructurales. Por otra parte, en el caso del $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, el análisis espectroscópico resultó concordante con la presencia de aniones oxalato tetradentados fuertemente distorsionados, y generando una estructura tridimensional compleja, análoga a la determinada para los otros dos hidratos de estructuras ya conocidas, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [3].

Referencias

- 1) Tortet, L., Monnereau, O., Confant, P. & Vacquier, G., *Ann. Chim. Sci. Mat.* **2007**, 32, 69-80.
- 2) Rivenet, M., Roussel, P. & Abraham, F., *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 2586- 2590.
- 3) Kolitsch, U., *Acta Crystallogr.* **2003**, C59, m501-m504.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B2 - ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DEL $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$

Enrique J. Baran^{a,*}, Beatriz S. Parajón-Costa^a) y Roberto C. Mercader^b)

^a) Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR/CONICET-UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Bvd. 120 Nr. 1465, 1900-La Plata.

(*E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar)

^b) Departamento de Física e Instituto IFLP (CONICET- CCT-La Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentina.

INTRODUCCIÓN. En trabajos anteriores hemos investigado sistemáticamente el comportamiento estructural, espectroscópico y térmico de numerosos difosfatos de metales representativos y de transición, de variadas estequiometrías. En uno de esos estudios se analizaron los espectros vibracionales y de Mössbauer (^{57}Fe) de la serie $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$) [1]. Como extensión y complemento de este trabajo se realizó ahora un estudio similar de la correspondiente sal de amonio, $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$, la que fue sintetizada por reacción, a 170 °C, de una mezcla de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_4)[\text{H}_2\text{PO}_4]/\text{H}_3\text{PO}_4$ [2] y caracterizada por difracción de rayos X en polvos [3]. Sus espectros de IR fueron registrados con un instrumento FTIR-Bruker-EQUINOX 55, utilizando la técnica de pastillas de KBr. Los espectros Raman fueron obtenidos con un microscopio Raman Thermo Scientific DXR, empleando la línea de 532 nm de un láser de estado sólido como fuente de excitación. El espectro Mössbauer, a temperatura ambiente, fue obtenido en geometría de transmisión usando un espectrómetro de 512 canales y una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ con una actividad nominal de 10 mCi.

RESULTADOS y DISCUSIÓN. El espectro vibracional del $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ fue analizado en base a su estructura cristalina, mostrando un comportamiento vibracional similar al de los difosfatos análogos conteniendo K, Rb y Cs, con los que es isomorfo [3]. El comportamiento espectroscópico del ion NH_4^+ muestra claramente que el mismo no rota libremente en la red cristalina. Por otra parte, también el espectro Mössbauer de ^{57}Fe es comparable al de los otros tres difosfatos isomorfos, mostrando el comportamiento típico de un centro de $\text{Fe}(\text{III})$ de alto espín, en un entorno octaédrico FeO_6 escasamente distorsionado.

CONCLUSIONES. Los espectros vibracionales de IR y Raman y de Mössbauer (^{57}Fe) del $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ resultaron claramente consistentes con sus peculiaridades y características estructurales, permitiendo completar satisfactoriamente el conocimiento de la serie de difosfatos mixtos de tipo $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ y Ag).

Referencias

- 1) Parajón-Costa, B.S., Mercader, R.C. & Baran, E.J., *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, 74, 354-359.
- 2) Grunze, I. & Grunze, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 512, 39-47.
- 3) Alfonso, B.F., Blanco, J.A., Fernández-Díaz, M.T., Trobajo, C., Khainakov, S.A., & García, J.R., *Dalton Transact.* **2010**, 39, 1791-1796.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**B3 - ESTUDIO ESTRUCTURAL, VIBRACIONAL, ELECTRÓNICO Y DE
REACTIVIDAD
DEL [Co(uracilato)(H₂O)₂Cl₂]**

D. M. Gil¹, M. I. Gómez², A. Navarro³, M.P. Fernández-Lienres³, M. E. Tuttolomondo¹

¹ INQUINOA (CONICET-UNT). Instituto de Química Física. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456. T4000CAN

² Instituto de Química Inorgánica. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 491, T4000INI, Tucumán.

³ Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071 Jaén, España.

e-mail: metuttolomondo@fbqf.unt.edu.ar

Introducción: Como parte de nuestros estudios estructurales, conformacionales y vibracionales de complejos Metal-uracilato, se presenta el estudio de las propiedades electrónicas, vibracionales y comportamiento térmico del [Co(uracilato)(H₂O)₂Cl₂].

Objetivos: Determinar las propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales del complejo [Co(uracilato)(H₂O)₂Cl₂] en forma experimental y teórica.

Resultados: Se realizó la síntesis del complejo mediante una técnica reportada en bibliografía [1]. El sólido obtenido se caracterizó por espectroscopias IR, Raman y UV-Vis y el mecanismo de descomposición térmica se estudió mediante Análisis termogravimétrico (TGA) y Análisis térmico diferencial (DTA). Este estudio se completó con cálculos mecanocuánticos de la estructura molecular optimizada, los orbitales moleculares, las propiedades vibracionales y los espectros teóricos de UV, FTIR y Raman, realizados con el programa GAUSSIAN09 [2]. Se realizó una completa asignación tanto de los modos vibracionales como de las transiciones electrónicas del complejo. De acuerdo a los datos espectroscópicos y el análisis de TGA-DTA, se pudo determinar que el Co(II) se encuentra en un entorno octaédrico coordinado a un átomo de O proveniente del grupo carbonilo del uracilo y al N del mismo ligando. Además el centro metálico se encuentra coordinado a dos iones cloruro y a dos moléculas de agua.

Mediante cálculos de orbitales naturales de enlace (NBO) se estudió la interacción Metal-Ligando, la cual involucra los electrones de los orbitales 3d del metal con los orbitales antienlazantes del átomo de N del uracilo.

Conclusiones: Tanto los datos espectroscópicos, termogravimétricos, así como los cálculos teóricos permitieron suponer que el uracilo actúa como un ligando bidentado coordinando al Co(II) a través del oxígeno carbonílico y el átomo de nitrógeno. La coordinación octaédrica se completa con dos ligandos cloruros y dos moléculas de agua, las cuales se encuentran coordinadas al centro metálico, tal como se evidencia en los datos térmicos.

Referencias:

[1] M. Goodgame and K. W. Johns J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977,0, 1680-1683

[2] GAUSSIAN09, Revision D.01, Gaussian Inc.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B4 - COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE TRIFLUOROMETANSULFONATO DE 1-FENIL VINILO Y DE TRIFLUOROMETANSULFONATO DE BENZOILO

Galván Jorge E.¹, Ulic Sonia E.^{2,3}Tuttolomondo Ma. Eugenia¹ y Ben Altabef Aida¹.

¹INQUINOA-CONICET, Fac. de Bioqca., Qca. y Farmacia, UNT, R. Argentina. ²CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, C. C. 962, 1900, La Plata, R. Argentina.

³Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina. jorgegalvanqca@gmail.com

Introducción

Los sulfonatos^[1]son buenos agentes alquilantes y actúan entrecruzando las cadenas de ADN. Los derivados presentados en este trabajo están sustituidos por grupos interesantes desde el punto de vista de su potencial aplicación. El grupo benzoilo es conocido por su propiedad antiviral, la que puede ser modulada por la introducción de grupos órgano sulfurados en sus estructuras. El grupo vinil-fenilo pertenece a la familia de los estírenos, en los cuales pequeños cambios en la estructura del monómero afectan las propiedades del polímero correspondiente. Por otro lado, ambos sulfonatos estudiados poseen en su estructura el grupo trifluorometilo que es el grupo que contiene flúor más utilizado, dado a que es un grupo fuertemente atractor de electrones ^[2]y a su alta lipofilia.

Resultados

Los sulfonatos fueron sintetizados según la literatura, ambos compuestos se obtuvieron en estado líquido. Al no tener parámetros geométricos experimentales, se realizó una búsqueda conformacional utilizando el concepto de transferibilidad conformacional para encontrar las estructuras más estables. Se midieron los espectros de infrarrojo y Raman en estado líquido. Para la asignación de los modos fundamentales, se tuvo en cuenta la asignación correspondiente de moléculas relacionadas y las frecuencias calculadas al nivel B3LYP /6-311G(3df). También se analizaron las contribuciones de las energías de interacción donante → aceptor mediante la aproximación de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO).

Conclusiones

En los ésteres $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ y $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OC}(\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ el ángulo diedro CSOC toma los valores de $109,1^\circ$ y $-73,9^\circ$ respectivamente, que corresponden a la forma *gauche*. Estos valores del ángulo diedro se encuentran afectados por un efecto de hiperconjugación (efecto anomérico) por el cual el par libre centrado formalmente en el átomo de $\text{C}(\text{X}=\text{O}, \text{C})$, se encuentra deslocalizado dentro del orbital molecular ζ antienlazante del enlace C-S vecino, donde la presencia de un átomo electronegativo, como el flúor, favorece la interacción.

Además, el valor del ángulo diedro R-CCC(R=C, O) es de 169° y -180° , respectivamente y el mismo está afectado por la alta densidad electrónica que hay entre los grupos carbonilo/vinilo y fenilo, estabilizando la forma *cuasi-anti*, donde el grupo carbonilo/vinilo se encuentra ligeramente fuera del plano del fenilo.

Referencias

[1] M. E. Tuttolomondo, A. Navarro, T. Peña, M. P. Fernández-Lienres, J. M. Granadino-Roldán, M. Fernández Gómez, Chem. Phys., 2009, 361, 94.

[2] Purser S.; Moore P. R.; Swallow S.; Gouverneur, V., Chem. Soc.Rev. 2008, 37, 320.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B5 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE COMPUESTO DE COORDINACIÓN DE Cu(II)

Soltero Isaac¹, Baca Elizabeth¹, Rodríguez Marlene², Arellano Natasha¹ y Ramírez-Rosales Daniel¹.

¹ Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, CDMX, México

² CICATA, IPN, CDMX, México

isochoa98@gmail.com

Debido a la necesidad de establecer relaciones magneto-estructurales que contribuyan al entendimiento del magnetismo molecular con el fin de mejorar el diseño y la síntesis de nuevos compuestos de esta naturaleza, en el presente trabajo se plantean condiciones reproducibles de reacción para sintetizar compuestos de coordinación con el ligante H₂L (salicilaldoxima), el ion metálico Cu(II) y el ligante puente dicianamida. El ligante puente utilizado es de especial interés debido a las diferentes estructuras que se pueden presentar en los compuestos, siendo esta característica un factor dominante en las propiedades magnéticas. Su caracterización se realizó mediante diferentes técnicas espectroscópicas.

La metodología empleada fue la misma para cada compuesto, variando las bases para retirar los protones de los ligantes, los disolventes de reacción y la estequiometría de los reactivos. En la espectroscopia IR se observó la presencia de los modos normales de vibración del ligante puente dicianamida, el ligante H₂L y a bajas energías se observan las vibraciones correspondientes a los enlaces Cu-O y Cu-N. De la espectroscopia UV-Vis se realizó la deconvolución de los espectros para obtener las gaussianas debajo de la envolvente identificando las longitudes de onda en las que se obtienen las transferencias de carga, transiciones *d-d* y $\pi-\pi^*$, conociendo así la estructura electrónica de la molécula. En la espectroscopia EPR a alta y baja temperatura se observaron señales isotrópicas anchas con valores de *g* correspondientes a iones Cu(II) octaédricos, lo que concuerda con la espectroscopia UV-Vis.

A partir de todos los métodos de espectroscopia se establecieron las correlaciones electrónica-magnética-estructurales que aportan nueva información para el diseño de magnetos moleculares.

Referencias

- 1) Drago, R.S., *Physical Methods for Chemists*, Surfside Scientific Publishers, **1992**, 2^{da} Edición.
- 2) Gerloch, M., Constable E.C., *Transition Metal Chemistry: The Valence Shell in d-Block Chemistry*, VCH, **1994**, 1^{er} Edición.
- 3) Wang, X.Y., Wang, Z.M., Gao, S., Chem. Comm., **2008**, 281-294.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B6 - SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN Y SU CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE EPR PARA EL ESTABLECIMIENTO DE CORRELACIONES MAGNETO- ESTRUCTURALES

Elizabeth Baca Solis¹, Rodríguez M², Arellano S¹, Ramírez D. ¹

Dirección postal de los autores:

¹ Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN, CDMX, México

² Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA-IPN, CDMX, México

Debido a la necesidad de establecer relaciones magneto-estructurales, que ayuden en la comprensión del comportamiento magnético y contribuyan a la mejora en el diseño de nuevos magnetos moleculares, en el presente trabajo de investigación se propone establecer las condiciones óptimas y reproducibles de reacción para sintetizar compuestos de coordinación con el ligante H₂L (salicilaldoxima), iones metálicos 3d y diferentes ligantes puente (ácido cítrico, málico y dicinamida de sodio), para la obtención de los compuestos de coordinación que presenten propiedades magnéticas del tipo de magnetos moleculares.

Para la síntesis de los compuestos de coordinación se utilizó la misma metodología probando diferentes sales de los iones metálicos, disolventes de reacción y base para desprotonar a los ligantes.

En la espectroscopia de IR se ha observado la presencia de las vibraciones características del ligante H₂L y el ligante puente. Se hizo la deconvolución de los espectros de UV-Vis para obtener el número de gaussianas debajo de la envolvente y con las λ_{\max} construir los diagramas de orbitales moleculares y conocer la estructura electrónica de la molécula. La forma de línea y posición de las transiciones *d-d* nos ha informado que la coordinación del ion metálico es Cu(II) es pentacoordinado. La posición de las transiciones *d-d* en los compuestos de cobalto y manganeso nos informan que cambiaron de II a III y que son hexacoordinados. Con la espectroscopia de EPR y las mediciones de magnetización se establecerán las estructuras magnéticas. Con los resultados de todas las espectroscopias se establecerán las correlaciones electrónica- magnética-estructurales, que aporten conocimiento al diseño y síntesis de nuevos magnetos moleculares.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**B7 - NUEVOS COMPLEJOS CIANURADOS DE RUTENIO CON 4,4''-AZOBIS-(2,2'-
BIPIRIDINA) Y APLICACIONES A LA DETECCIÓN DE L-CISTEÍNA**

Abate Pedro O.¹, Pourrieux Gastón¹, Morán Vieyra Faustino E.², Borsarelli Claudio D.²,
Vergara Mónica M.¹ y Katz Néstor E.¹

¹INQUINOVA (UNT-CONICET), Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina

²INBIONATEC (UNSE-CONICET), Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN 9, Km 1125, (G4206XCP) Santiago del Estero, Argentina

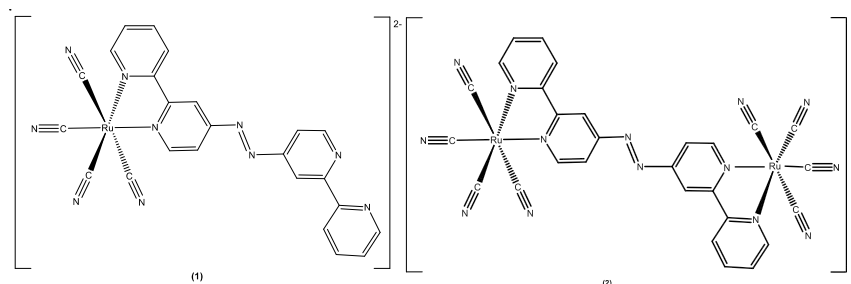
nkatz@fbqf.unt.edu.ar

Introducción

Basados en estudios previos,¹ en este trabajo se propone investigar las propiedades fisicoquímicas de nuevos complejos cianurados de Ru coordinado a azobipiridinas y sus posibles aplicaciones como -interruptor o -alambre molecular.

Resultados

Dos nuevos complejos de fórmulas $K_2[Ru(4,4''\text{-azobpy})(CN)_4]$, K_2 (**1**) y $K_4\{[Ru(CN)_4]_2(4,4''\text{-azobpy})\}$, K_4 (**2**), con 4,4''-azobpy = 4,4''-azobis-(2,2'-bipiridina), cuyas estructuras aniónicas se muestran en la Figura, se sintetizaron y caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas, electroquímicas y fotofísicas.



Los cambios observados en los espectros de absorción y de emisión UV-Vis de (**1**) tras la reducción y protonación del grupo azo presente en 4,4''-azobpy por reducción química con L-cisteína fueron consistentes con los observados mediante técnicas electroquímicas y se explicaron con cálculos DFT y TD-DFT. El decaimiento del estado excitado para la especie reducida medido por TCSPC fue biexponencial y se asoció a la presencia de conformeros *cis*- y *trans*-. Por otra parte, por oxidación unielectrónica de (**2**) se detecta en la región del NIR una banda debida a la transición de intervalencia $Ru^{II} \rightarrow Ru^{III}$ en la especie de valencia mixta de fórmula $[(CN)_4Ru^{II}(4,4''\text{-azobpy})Ru^{III}(CN)_4]^{3-}$, que muestra un considerable acoplamiento intermetálico.

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron dos nuevos complejos cianurados de Ru (II) con 4,4''-azobpy: uno mononuclear con propiedades de -interruptor molecular que puede ser aplicado en la detección de L-cisteína y uno dinuclear con propiedades de -alambre molecular en su estado de valencia mixta.

Referencias

- 1) Abate, P. O., Pourrieux G., Morán Vieyra, F. E., Cattaneo, M., Vergara, M. M., Katz, N. E., *Polyhedron*, **2018**, *149*, 109-116.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B8 - ESTUDIO Y ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURALES DE SISTEMAS $\text{Cr(III)}_3\text{Ln(III)}_3$ CON ARREGLO DE TRIÁNGULO DENTRO DE TRIÁNGULO.

Mecchia Ortiz Juan Hugo¹, Alborés Pablo¹.

¹ INQUIMAE (CONICET)/ DQIAQF-FCEN (UBA)
jhmeccchia@qi.fcen.uba.ar

Introducción: En el campo del magnetismo de molécula única (SMM), el estudio de sistemas conteniendo iones lantánidos crece exponencialmente. Esto se debe a su mayor potencial en cuanto a la posibilidad de desarrollar una bi-estabilidad de la magnetización de origen molecular. En particular la interacción de intercambio magnético entre un metal 3d y el ion Ln(III) parece ser el factor clave en la supresión del tuneo. Este mecanismo es uno de los principales problemas a la hora de lograr SMMs con bi-estabilidad a temperaturas elevadas. En particular los sistemas que incorporan Cr(III) se encuentran relativamente poco explorados, aún cuando muestran resultados promisorios en cuanto al efecto de los mismos respecto a los mecanismos de tuneo de la magnetización.¹

Resultados: En este trabajo se presentan la síntesis y caracterizaciones estructural (DRX monocristal) y magnética (medidas de susceptibilidad magnética y magnetización) de una serie de compuestos de Cr(III) y Ln(III) preparados a partir de pivalato (piv) y N-metil-dietanolamina (H_2mdea). Se observa que todos los compuestos con Ln(III) = Gd(III) a Er(III) son isoestructurales, presentando 3 centros de Cr(III) en un plano superior y 3 centros de Ln(III) en un plano ligeramente inferior (Figura 1 - Izq) con una topología general de triángulo dentro de triángulo. Se analizan medidas de susceptibilidad magnética a temperatura variable en el rango 2-300 K a 0,1 y 1 T así como medidas de magnetización a diferentes temperaturas y campo magnético aplicado (Figura 1 - Der). Estas además se contrastan con el análogo de Y(III) en reemplazo de Ln(III).

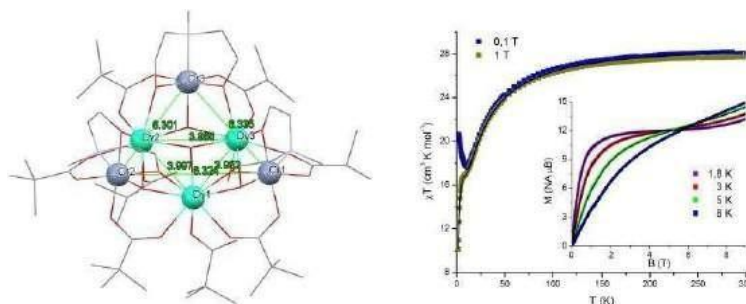


Figura 1- Izq - Estructura de $[\text{Cr}_3\text{Dy}_3(\text{mdea})_3(\mu\text{-piv})_6(\eta^1\text{-piv})_2(\mu_3\text{-OH})_3]$ **Der** - Curvas experimentales de la χT vs T y de M vs B para $[\text{Cr}_3\text{Gd}_3(\text{mdea})_3(\mu\text{-piv})_6(\eta^1\text{-piv})_2(\mu_3\text{-OH})_3]$ (las líneas negras representan las curvas simuladas).

Conclusiones: Se sintetizaron nuevos compuestos de coordinación de Cr(III) con una serie de Ln(III) isoestructurales. Lo que permite un estudio sistemático de sus propiedades magnéticas. Los estudios preliminares indican una débil interacción entre los centros de Cr y que la interacción entre el Ln y el Cr es la principal en el compuesto de Gd. Mientras que para Dy la interpretación es más compleja debido a su anisotropía magnética.

Referencias

- 1) S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru, N. F. Chilton, B. Moubaraki, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3246.



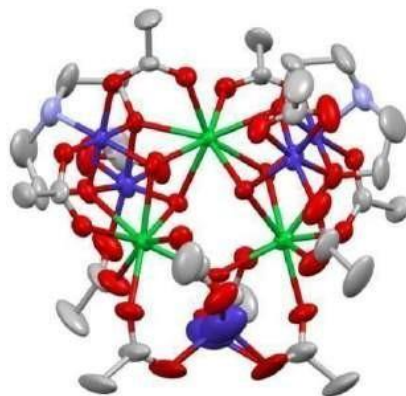
**B9 - PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE UNA FAMILIA DE
COMPUESTOS DE FORMULA {CO₅LN₃}**

Martínez Lara¹, Funes Alejandro¹ y Alborés Pablo¹.

¹INQUIMAE, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN – UBA, Pabellón II, Ciudad Universitaria, Núñez C1428EHA CABA
afunes@qi.fcen.uba.ar; albores@qi.fcen.uba.ar

En los últimos años se ha observado un rápido y exitoso crecimiento en el campo de los magnetos de molécula única basados en Lantánidos (Ln-SMMs). La estrategia sintética en la búsqueda de compuestos que exhiban mayores temperaturas de bloqueo ha incluido sistemas mononucleares de Lantánidos, polinucleares y compuestos que incluyan además metales 3d¹. El descubrimiento reciente más importante fue la síntesis y caracterización de un compuesto mononuclear de Dy que presenta histéresis hasta una temperatura de 60 K², muy cercana a la temperatura de nitrógeno líquido, condiciones más favorables para el diseño de dispositivos tecnológicos en el ámbito de almacenamiento y procesamiento de datos a escala molecular.

Como parte de una línea de trabajo que explora alternativas sintéticas para la preparación de compuestos que combinen metales 3d y 4f, se exploró la reacción en acetonitrilo de CoCl₂ y Ln(NO₃)₃ en presencia de ácido piválico (Hpiv) como ligando y dietanolamina(H₂dea) como ligando auxiliar. Esta reacción da lugar a una familia de compuestos de formula molecular [(Co^{II})₃(Co^{III})₂Ln₃(μ₃-OH)₅(Piv)₁₂(dea)₂].2H₂O (donde Ln= Dy, Gd, Ho, Er, Yb), cuyas estructuras fueron determinada por difracción de rayos X de monocristal (Figura).



Esta molécula cristaliza en el grupo espacial C₂/C, y exhibe una topología diferente a la obtenida por nuestro grupo de trabajo previamente, utilizando trietanolamina como ligando auxiliar³. Por otro lado, la presencia de Co(II) en la estructura final es muy interesante, ya que podría influir drásticamente en las propiedades magnéticas de estos sistemas.

Referencias

- 1) Funes A.V., Alborés Pablo. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2067-2089.
- 2) Goodwin C., Ortu F., Reta D., Chilton N., Mills D., *Nature*, **2017**, 10,439-442.
- 3) Funes A. V., Carrella L., Rechkemmer Y., van Slageren J., RentschlerE., Alborés P., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3400–3409.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**B10 - ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ANTIFÚNGICA DE UNA RED DE
COORDINACIÓN DE TIERRAS RARAS MEDIADA POR LA GENERACION DE
ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO**

Agustín A. Godoy^a, María C. Bernini^a, Matías D. Funes^b, Maximiliano Sortino^c &
Griselda E. Narda^a

^a INTEQUI-CONICET, Área de Química Gral. e Inorgánica, Facultad de Qca. Bioqca. y Fcia., UNSL, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina.

^b INTEQUI-CONICET, Área Química Orgánica, Facultad de Qca. Bioqca. y Fcia., UNSL, Chacabuco 917, 5700 San Luis, Argentina.

^c Farmacognosia, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, 2000 Rosario, Argentina.

agustinalejandrogodoy77@gmail.com

Las redes de coordinación (RC) son materiales cristalinos constituidos por nodos metálicos y ligandos orgánicos ensamblados en una red periódica bi- o tridimensional¹. Estos materiales encuentran aplicación en diversos campos, ya que dependiendo de su composición y/o estructura, es posible diseñarlos con distintas propiedades target.

Recientemente hemos reportado² una familia de RC de fórmula general $[Y(\text{salicilato})(\text{succinato})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]$ y $[Y_{1-x}\text{Tb}_x(\text{salicilato})(\text{succinato})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]$, las cuales tienen una estructura orgánica-inorgánica en capas y pertenece al grupo espacial monoclinico $P2_1/c$. Estudios de luminiscencia mostraron que las RC conteniendo Tb^{3+} como dopante exhiben emisión de luz verde mediada por un efecto antena del salicilato. En cambio, la que posee solo Y presenta luminiscencia azul-violeta al ser irradiada con luz UV. Dicho antecedente nos motivó a investigar si existe relación entre las propiedades de luminiscencia con una actividad fotodinámica de estas RC. Para esto, se estudió la degradación de triptófano (Trp, elegido como bio-molécula modelo) cuando el mismo se pone en contacto con una suspensión $\text{H}_2\text{O}/\text{Etanol}$ de nanopartículas de las RC y se irradian las suspensiones con luz UV o visible. Estudios adicionales en atmósfera de Ar y en D_2O sugieren que la generación de oxígeno molecular singulete, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, como especie reactiva de oxígeno (ROS) es la responsable de la degradación del Trp. Las nanopartículas de RC fueron obtenidas por una combinación de técnicas bottom-up/top-down incluyendo una síntesis asistida por surfactante (CTAB) seguida de un tratamiento con ultrasonido. Los sólidos resultantes se caracterizaron por SEM, DRX de polvos y FTIR. Se completó el estudio de la actividad fotodinámica de las RC evaluando su actividad fotoinhibidora frente a cultivos de *Candida Albicans*, mostrando que aquellas conteniendo Tb^{3+} como dopante (luminiscencia verde) presentan la mejor performance de inhibición, resultando ser potenciales fotosensibilizadores no-porfirinoideos.

Referencias

- 1) S. R. Batten, et al. *Pure Appl. Chem.* 2013, 85(8), 1715–1724.
- 2) Agustín A. Godoy, Germán E. Gomez, Anna M. Kaczmarek, Rik Van Deun, Octavio J. Furlong, Felipe Gándara, María A. Monge, María C. Bernini, Griselda E. Narda. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 12409.



B11 - PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y REACTIVIDAD DE UN NUEVO DÍMERO CROMÓFORO-CATALIZADOR DE POLIPIRIDINAS DE RUTENIO PUENTEADAS POR CIANURO

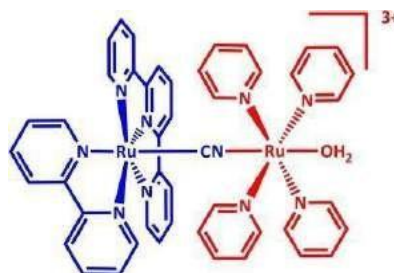
Domínguez, Sofía Eugenia; Baraldo, Luis.

INQUIMAE – CONICET, DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria (C1428EHA), Pab. II, Piso 3, Buenos Aires, Argentina.

sdominguez@qi.fcen.uba.ar

Introducción

Nuestro grupo ha indagado el acoplamiento electrónico en complejos polipiridínicos de rutenio puenteados por cianuro, tanto en el estado fundamental como excitado. El interés reside en su aplicación como sensibilizantes para dispositivos fotovoltaicos y fotocatalíticos. También hemos mostrado que estos sistemas pueden favorecer la transferencia de energía desde un fragmento que absorbe luz hacia un grupo aceptor.⁽¹⁾ En este trabajo caracterizamos el dímico ***trans*-[Ru(tpy)(bpy)(μ-CN)Ru(py)₄(OH₂)]³⁺** (donde tpy = 2,2':6',2''-terpiridina, bpy = 2,2'-bipiridina y py = piridina) que presenta un cromóforo enlazado a un fragmento que puede actuar como catalizador de la oxidación de agua, ya que los acuo-complejos de rutenio son capaces de acceder a altos estados de oxidación a bajos potenciales.



Resultados y Conclusiones

Se realizó una caracterización completa de este complejo incluyendo su diagrama de Pourbaix en medio acuoso. Los distintos estados redox se caracterizaron por electroquímica y titulaciones espectrofotométricas con oxidantes químicos incluyendo. Las especies identificadas son [Ru^{II}(tpy)(bpy)(μ-CN)Ru^{III}(py)₄(OH₂)]⁴⁺ (en medio ácido), [Ru^{II}(tpy)(bpy)(μ-CN)Ru^{III}(py)₄(OH)]³⁺ (en medio básico) y [Ru^{II}(tpy)(bpy)(μ-CN)Ru^{IV}(py)₄=O]³⁺ (en ambos medios). Además se observó una corriente catalítica indicativa de que la oxidación de esta última da una especie activa frente a oxidación de agua. La oxidación localizada en el fragmento {Ru(tpy)(bpy)} favorecería la reactividad electrofílica del centro {Ru^{IV}=O} por efecto de mediador redox, como fue evidenciado previamente para otro compuesto bimetálico.⁽²⁾

Referencias

- (1) Cadranel, A., Tate, J. E., Oviedo, P. S., Yamazaki, S., Hodak, J. H., Baraldo, L. M., Kleiman, V. D., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 2882.
- (2) Norris, M. R., Concepcion, J. J., Harrison, D. P., Binstead, R. A.; Ashford, D. L., Fang, Z., Templeton, J. L., Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2080.

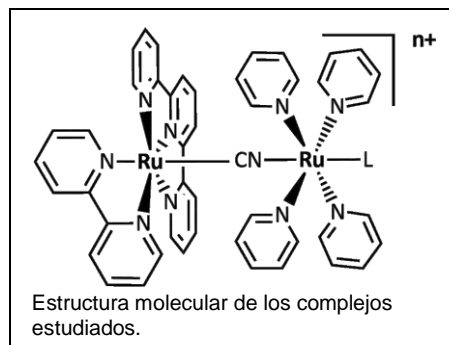
**B12 - ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS,
ELECTROQUÍMICAS Y FOTOFÍSICAS DE DOS COMPLEJOS POLIPIRIDÍNICOS
DINUCLEARES DE RUTENIO (II)**

Sanchez Merlinsky, Luciano, Dominguez, Sofía E. y Baraldo, Luis M.

INQUIMAE – DQIAQF, Facultad de Ciencias
Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,
Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, C1428EHA,
Buenos Aires, Argentina.
luchosan_93@hotmail.com

Introducción

Las polipiridinas de rutenio pueden ser utilizadas como fotosensibilizadores que actúen como donores o aceptores de electrones o energía hacia otros sistemas. El interés reside en su aplicación como sensibilizadores en celdas solares. En este trabajo, se sintetizaron y caracterizaron los complejos bimetalicos *trans*-[(tpy)(bpy)Ru^{II}(μ-CN)Ru^{II}(py)₄L]ⁿ⁺ (L = CH₃CN (**1**) y NCS⁻ (**2**)).

**Resultados**

El análisis de las señales de RMN de estos complejos permitió corroborar sus estructuras (ver figura). Para el complejo (**1**), se observan dos cuplas redox reversibles a $E_{1/2} = 1,33$ V y 1,78 V (vs Ag/AgCl en CH₃CN), asignadas a los centros metálicos. Para el complejo (**2**) se observan tres cuplas $E_{1/2} = 0,98$ V, 1,72 V y 1,88 V que asignamos a los centros metálicos y al ligando NCS⁻. La oxidación localizada en el fragmento {Ru(py)₄L} tiene un mayor potencial para el compuesto (**1**), acorde con la menor capacidad donora del ligando CH₃CN. Caracterizamos por electroquímica en CH₃CN las formas de valencia-mixta de ambos complejos. Para el complejo (**1**) la banda de transferencia de carga de intervalencia IVCT se encuentra a energías menores a 9000 cm⁻¹ mientras que para el complejo (**2**) se encuentra a 10100 cm⁻¹. Ambos complejos emiten a T ambiente con máximos a 684 nm para el complejo (**1**) y a 732 nm para el complejo (**2**).

Conclusiones

Las propiedades de estos dímeros pueden ser moduladas través de la variación del carácter donador o aceptor del ligando L modificando la distribución electrónica del estado fundamental. La emisión observada para estos complejos sugiere que pueden ser empleados como sensibilizadores en celdas de colorantes.

Referencias

- 1) P. S. Oviedo, G. E. Pieslinger, A. Cadranel and L. M. Baraldo, Dalton Trans., 2017, **46**, 15757-15768. DOI:10.1039/c7dt02422c.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B13 - PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y FOTOIONIZACIÓN DISOCIATIVA DEL CCl_3SCN Y CCl_2FSCN UTILIZANDO RADIACIÓN SINCROTRON COMO FUENTE DE ENERGÍA

Rodríguez Pirani Lucas¹, Della Védova Carlos O.^{1*}, Geronés Mariana¹, Romano Rosana M.¹, Cavasso Filho Reynaldo², Ge Maofa³, Ma Chumping³ y Erben Mauricio F.¹

¹CEQUINOR (UNLP-CONICET La Plata, asociado a CIC), Facultad de Ciencias Exactas, Boulevard 120 N° 1465, 1900 La Plata, Argentina. ²Universidade Federal do ABC, San Pablo, Brasil. ³State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, China. carlosdv@quimica.unlp.edu.ar

Introducción

El interés por esta clase de compuestos radica en la importancia que presentan en diversas áreas de la química y agroquímica.¹ La determinación estructural de CCl_3SCN y CCl_2FSCN ha sido investigada recientemente.² Para profundizar los estudios sobre las propiedades electrónicas hemos empleado radiación sincrotrón en combinación con espectroscopia electrónica (PES) también en comparación con las especies CH_3SCN y CH_2CISCN ,³ siendo los estudios planteados en este trabajo un complemento importante para el entendimiento de las propiedades electrónicas.

Resultados

Los primeros PI de CCl_3SCN y CCl_2FSCN obtenidos mediante PES fueron observados a 10.55 y 10.78 eV de energía, respectivamente, e interpretados (con ayuda de cálculos computacionales) como procesos de ionización originados en los pares libres del átomo de azufre ($n_\pi(\text{S})$). Los valores del PI pueden ser directamente correlacionados con la electronegatividad intrínseca del grupo $-\text{CX}_3$ unido directamente al S.

Los espectros de rendimiento total de iones (TIY) tanto en la regiones 2p de los átomos de S y Cl fueron obtenidos y analizados. El grupo de señales bien definidas fueron interpretadas como originadas en tránsitos electrónicos de electrones 2p de S y Cl hacia orbitales moleculares antienlazantes.

La fotoionización y fotodisociación tanto de la región de valencia (11.1 a 21 eV) como del umbral de absorción 2p del S (160 a 180 eV) fueron obtenidos y analizados, pudiéndose interpretar los posibles mecanismos involucrados en la disociación.

Conclusiones

Los espectros bidimensionales (PEPIICO) obtenidos en la región de capas internas, más específicamente en el umbral de absorción del nivel 2p del átomo de S, nos permitieron indagar sobre la naturaleza de los fragmentos moleculares que observan diversos mecanismos unimoleculares de ruptura y que son detectados como islas en el espectro de dobles coincidencias.

Referencias

- 1) Olin, J. F.; et. al. *U.S. Patent 2,650,240*. 1953.
- 2) Berrueta Martinez, Y.; et. al. *J. Mol. Struc.* **2017**, 1132, 175-180.
- 3) Rodríguez Pirani, L. S.; et. al. *J. Chem. Phys. A* **2012**, 116, 231-241.

Agradecimientos: Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, ANPCyT, LNILS (Brasil) e Instituto de Química de la Academia China de Ciencias.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B14 - SÍNTESIS DE COMPLEJOS VO-FLAVONOIDES. ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD CITOTÓXICA Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE.

Goitia Semeco Helen¹, Quispe Patricia¹, Naso Luciana G¹, Martínez Valeria R¹, Rey Marilín², Rizzi Alberto C², Ferrer Evelina G¹, Williams Patricia AM¹

¹ Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET-CICPBA-UNLP), Bv. 120 N° 1465, La Plata – Argentina. E-mail: helengoitia@quimica.unlp.edu.ar

² Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, 3000 Santa Fe, Argentina

Introducción: La rutina es un flavonoide glicosilado presente en algunas plantas y frutas cítricas. Actúa como antioxidante natural y posee actividad antiinflamatoria, citoprotectora y anticancerígena. Por otro lado, con el fin de ampliar nuestros estudios previos que sustentan que los complejos del catión oxidovanadio(IV) (VO) con flavonoides glicosilados potencian su actividad anticancerígena, se decidió sintetizar y evaluar la acción biológica del complejo VO-rutina (VOrut).

Resultados: Se sintetizó el complejo $[\text{VO}(\text{rut})(\text{OH})_2]\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (VOrut) en medio acuoso. La caracterización del compuesto verde se realizó tanto en fase sólida como en solución por métodos fisicoquímicos (análisis elemental, termogravimetría, conductividad), y espectroscópicos como FTIR, RPE, UV-Vis dando como resultado la fórmula molecular propuesta del complejo (Figura). Los estudios por FTIR y RPE corroboran la coordinación a través del grupo catecol de la rutina. Se realizaron varios estudios para determinar la actividad antioxidante (Tabla 1). Por otro lado, se realizaron estudios para evaluar su actividad citotóxica y posibles mecanismos de acción (Gráfico 1) y su interacción con la albúmina sérica bovina.

Tabla 1. Resumen de la actividad antioxidante de Rutina, VOrut y VOCl_2 .

	DPPH % 50 μM	OH^{\cdot} % 50 μM	ROO^{\cdot} (fase lag, min a 10 μM)	$\text{O}_2^{\cdot -}$ (IC ₅₀ . μM)
Rutina	32	92	4	>1000
VOrut	44	63	11	355
VOCl_2	86	74	19 (Trolox)	15

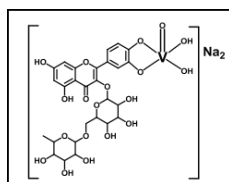
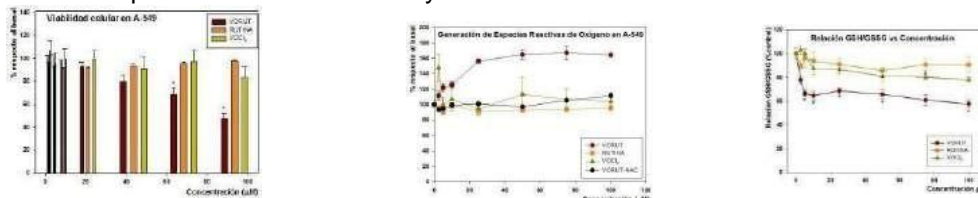


Gráfico 1. Resumen de la actividad antitumoral para VOrut, Rutina y VOCl_2 en células humanas de cáncer de pulmón en cultivo A-549 y mecanismos de acción.



Conclusiones: La formación del complejo de oxidovanadio(IV) con rutina, mostró actividad antioxidante intermedia según el análisis de la relación estructura -actividad y, en efecto, mejoró la actividad antitumoral del ligando mediante un mecanismo de estrés oxidativo, sin afectar los fibroblastos derivados de tejido de pulmón.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B15 - SÍNTESIS, ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS, ESTRUCTURALES Y CONFORMACIONALES DE NUEVAS TIOUREAS

González Diana Lisseth¹, Gómez Castaño Jovanny Arlés², Piro Oscar Enrique³, Eche Nossa
verría Gustavo Alberto³ y Erben Mauricio Federico¹.

1 CEQUINOR (UNLP, CONICET-CCT La Plata), Argentina.

2 Laboratorio de Química Teórica y Computacional, Grupo Química-Física Molecular y Modelamiento Computacional (QUIMOL), Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), Colombia.

3 Instituto de Física La Plata (UNLP, CONICET). 47 y 115, La Plata (1900) Argentina.

E-mail: dliissethn@gmail.com

Introducción: Los derivados de tioureas, con un grupo $-(H)N(=S)-N(H)-$ en su estructura, han sido el objeto de un creciente interés en las últimas décadas debido a sus propiedades espectroscópicas y de reactividad, ocasionadas por la formación de puentes de hidrógeno intra-moleculares con el grupo ureido. Además, su capacidad de auto-ensamblaje, ha llamado la atención en la ingeniería de cristales. Particularmente, la inclusión de un grupo carbonilo, $>C=O$, unido a uno de los grupos $-(H)N-$ favorece la formación de puentes de hidrógeno intra-moleculares $>C=O \cdots H-N<$. En este trabajo se presenta la preparación y el estudio combinado teórico/experimental de las propiedades moleculares y espectroscópicas de una serie de nuevas tioureas de fórmula general $R-C(O)-NH-C(S)-NH-R'$ (con R = fenil o adamantil y R' = grupo alquílico). Los estudios incluyen la determinación de la estructura cristalina a partir de DRX de mono-cristal, así como el análisis de las propiedades vibracionales y conformacionales mediante espectroscopias de FTIR, Raman y de RMN. Los resultados han sido complementados mediante cálculos mecano-cuánticos, tanto de la fase cristalina como molecular, empleando análisis poblacional NBO y estudios topológicos QTAIM.

Resultados: Se sintetizaron cuatro tioureas mediante la reacción de cloruro de ácido ($RC(O)Cl$), con $KSCN$ seguido de la adición de la correspondiente amina ($R'NH_2$). En el espectro de FTIR se observan los modos de estiramiento característicos $\nu(N-H)$ 3253-3164, $\nu(C=O)$ 1682-1670, $\delta(N-H)$ 1561-1530 y $\nu C-S$ 743-691 cm^{-1} . En el espectro de RMN 1H el grupo ureido aparece a NH δ 11.3-8.3 ppm, y las señales del $C=S$ δ 181.7-178.53 y $C=O$ δ 179.6-168 ppm se observan en el espectro RMN de ^{13}C . La estructura cristalina de las cuatro tioureas fue determinada por métodos de DRX.

Conclusiones: Las estructuras obtenidas por DRX presentan la formación de un ciclo cuasi-planar, originado por la formación de un puente de hidrógeno intra-molecular $>C=O \cdots H-N<$. Los cálculos de análisis poblacional NBO revelan una estabilidad energética sobresaliente, debido a una efectiva deslocalización electrónica alrededor de dicho ciclo.



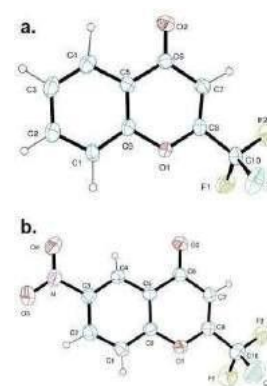
B16 - ESTUDIO DE NUEVAS 2-CLORODIFLUOROMETILCROMONAS

Espitia Edeimis,¹ Piro Oscar,² Echeverria Gustavo,² Ulic Sonia,^{1,3} y Jios Jorge⁴

¹CEQUINOR-CONICET. Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Bv. 120 N° 1465 (1900) La Plata, Argentina. ²IFLP e Instituto – CONICET. Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, CC. 67 (1900) La Plata, Argentina. ³Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina. ⁴Unidad Plapimu - Laseisic (CIC-UNLP). Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Camino Centenario e/505 y 508, CP1897, Gonnet. edeimisespitia@gmail.com

Introducción: Las cromonas son una importante familia de compuestos de ocurrencia natural y con un amplio espectro de aplicación farmacológica¹. Se pueden obtener por diversos métodos pero el propuesto por Henao Castañeda^{2,3} en un solo paso, a partir de *o*-hidroxiacetofenas en reacción con anhídrido trifluoroacético, es el que ha mostrado muy buenos resultados para el caso de aquellas con sustituyentes 2-fluorometilados. Sin embargo, el método es eficaz también con otros derivados alquílicos y/o anhídridos. En este trabajo se empleó *o*-hidroxiacetofenona con anhídrido clorodifluoroacético obteniéndose 2-clorodifluorometilcromona (**a**); siendo éste el precursor para obtener 6-nitro-2-clorodifluorometilcromona⁴ (**b**). Ambos compuestos fueron caracterizados estructural y espectroscópicamente y los resultados fueron contrastados con los provenientes de cálculos computacionales.

Resultados: La elucidación estructural en solución se realizó mediante la asignación completa de señales por espectroscopía de RMN de ¹H, ¹³C y ¹⁹F. La multiplicidad y la constante de acoplamiento con flúor resultó de gran ayuda, ya que permitió la asignación indudable de los átomos de carbono vecinos, dado que el efecto es observable hasta distancias de 3 enlaces. En **b**, el grupo nitro tuvo un significativo efecto sobre el desplazamiento del átomo de carbono adyacente. Los datos de rayos X confirmaron la obtención de las moléculas esperadas, donde también se observan interacciones intermoleculares que las mantienen unidas en la red cristalina y en **b** se evidencian además importantes interacciones Cl...C(NO₂). Los cálculos teóricos fueron importantes sobre todo para la asignación de los modos vibracionales.



Conclusiones: El método de síntesis empleado permitió la obtención del compuesto deseado, aun empleando un anhídrido menos reactivo que el reportado originalmente. A partir de una nitración en condiciones suaves, se obtiene selectivamente el derivado nitrado en posición 6 con buenos rendimientos. El análisis estructural exhaustivo permitió conocer las propiedades electrónicas de estos nuevos benzopiranos 2-perhalometilados.

Referencias

1. Keri, R. S., Et al. A review. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, 78, 340–374.
2. Castañeda, I. C. H., Et al. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 1436–1440.
3. Avendaño Jiménez, L. P.. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 2169–2180.
4. Sosnovskikh, V. Y., Et al. *Russ. Chem. Bulletin.* **2000**, 49, 2074–2076.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B17 - ESTUDIO DE 1,2,3-TRIAZOLES 4,5 DISUSTITUIDOS

Espitia Edeimis,¹ Piro Oscar,² Echeverria Gustavo,² Tuttolomondo Maria,³ Ulic Sonia,^{1,4}
y Jios Jorge⁵

¹CEQUINOR-CONICET. Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Bv. 120 N° 1465 (1900) La Plata, Argentina. ²IFLP e Instituto – CONICET. Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, CC. 67 (1900) La Plata, Argentina. ³INQUINOA-CONICET, Fac. de Bioqca., Qca. y Farmacia, UNT, R. Argentina ⁴Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina. ⁵Unidad Plapimu - Laseisic (CIC-UNLP). Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Camino Centenario e/505 y 508, CP1897, Gonnet.
edeimisespitia@gmail.com

Introducción: La síntesis y caracterización de nuevas estructuras con potencial actividad farmacológica es un reto interesante y prometedor. En este aspecto, los 1,2,3-triazoles constituyen una familia de compuestos heterocíclicos con una marcada bioactividad¹ y se pueden sintetizar de manera sencilla, selectiva, con buen rendimiento y alta pureza por diversas rutas.¹⁻³ En este trabajo se presentan dos triazoles: 4-(2'-hidroxi-5'-metilbenzoil)-5-trifluorometil-2H-1,2,3-triazol (**a**) y 4-(2'-hidroxi-5'-clorobenzoil)-5-trifluorometil-2H-1,2,3-triazol (**b**), sustituidos en las posiciones 4 y 5 (Figura 1) obtenidos por reacción de azida de sodio sobre 2-trifluorometilcromonas.⁴ Los nuevos compuestos fueron caracterizados con técnicas espectroscópicas (IR, Raman, UV-Vis y RMN) y sus estructuras fueron resueltas por difracción de rayos X. En la caracterización experimental, asistida con cálculos computacionales, se estudia también la influencia del sustituyente en el anillo benzénico.

Resultados: La estructura cristalina de ambos compuestos (Figura 1) muestra una fuerte interacción intramolecular de puente de hidrógeno OH...OC, acompañada de otras interacciones de naturaleza intermolecular. Los resultados de RMN señalan la presencia de un posible equilibrio tautomérico, mientras que los provenientes de la espectroscopia vibracional muestran importantes bandas comunes a ambos compuestos, además de las propias. Los cálculos computacionales reproducen satisfactoriamente la geometría de las estructuras y los datos espectroscópicos teóricos guardan relación con los resultados experimentales.

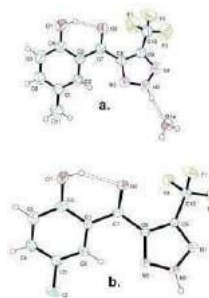


Figura 1

Conclusiones: Mediante un proceso de síntesis en un solo paso se obtuvieron sólidos cristalinos con excelentes rendimientos. Los estudios espectroscópicos y de difracción de rayos X revelan moléculas con interesantes propiedades fisicoquímicas (interacciones inter e intramoleculares, equilibrios tautoméricos) que definen no solo propiedades del cristal, sino también posibles modos de interacción con otros sustratos.

Referencias

1. Dheer, D., Singh, *Et al. Bioorg. Chem.* **2017**, 71, 30–54.
2. Belskaya, N., *Et al. Top in Heterocyclic Chem.* **2014**, 10, 51–116.
3. Díaz, D. D., *Et al. An. Química.* **2008**, 104, 173–180.
4. Usachev, S. A., *Et al. Tetrahedron.* **2014**, 70, 8863–8871.



B18 - PROPIEDADES FOTOFÍSICAS Y FOTOQUÍMICAS DEL COMPLEJO TRICARBONÍLICO DE Re(I) *fac*-[Re(CO)₃(NORHARMANO)₂Cl]

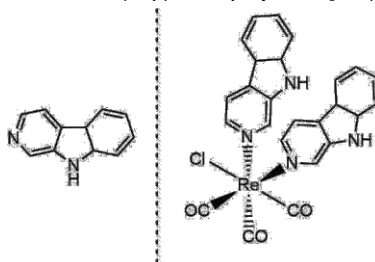
Maisuls Iván^{1,2}, Wolcan Ezequiel¹, David Gara Pedro³, Cabrerizo Franco M.², Ferraudi Guillermo J.⁴ y Ruiz Gustavo T.¹

¹ INIFTA, UNLP, Diag. 113 y 64, C.C. 16, Suc. 4, (B1906ZAA), La Plata, Argentina. ² INTECH - UNSAM- Int. Marino Km 8,2. CC 164, (7130), Chascomús, Bs. As. ³ CiOP, Camino Centenario e/ 505 y 508 (1897), La Plata. ⁴ Radiation Laboratory, University of Notre Dame, US.
gruiz@inifta.unlp.edu.ar

Introducción. Complejos de metales de transición con β - carbolinas (β Cs) han sido estudiados en la última década por sus propiedades fisicoquímicas y fotofísicas, las cuales han despertado un gran interés por sus potenciales aplicaciones como agentes antitumorales de importancia en terapia fotodinámica (PDT)^{1a} o quimioterapia fotoactivada (PACT)^{1b}. Los más promisorios corresponden a complejos basados en Ru(II)² conteniendo norharmano como ligando (nHo), un alcaloide natural de la familia de β Cs. Recientemente, hemos estudiado nuevos complejos basados en Re(I) con nHo que muestran propiedades aún mejores que sus análogos de rutenio³. Para poder evaluar su acción como agentes de importancia en PDT o PACT es indispensable conocer y estudiar en profundidad sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas.

Resultados y Conclusiones. En este trabajo presentamos un estudio completo sobre la dinámica y naturaleza de los estados excitados que dominan la fotofísica de un complejo tricarbónico de Re(I) que posee dos ligandos nHo (fig.1). Se evaluaron soluciones del complejo en diez solventes de diferente polaridad. Los resultados de estudios de absorción, emisión, flash fotólisis, optoacústica, ¹O₂ y radiólisis de pulso confirman la existencia de múltiples estados excitados de tipo IL y MLCT, estos últimos con una fuerte dependencia con la polaridad del solvente, y que son consistentes con los que surgen del cálculo computacional (TD-DFT). La reactividad con radicales del complejo muestra diferencias notables de aquellas del ligando libre así como el Φ_{Δ} = 0.25 medido para el complejo que es mayor al del nHo y que es consistente con el efecto de átomo pesado ejercido por el Re.

Figura 1: Estructura de: nHo (izq.); complejo *fac*-[Re(CO)₃(nHo)₂Cl] (der.)



Referencias. 1. a) Castano A.P. *et al.*, *Nat. Rev. Cancer* **2006**, 6, 535-545. b) Farrer *et al.*, *Dalton Trans.* **2009**, 10690-10701. 2. a) Tan C. *et al.*, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8611. b) Tan C. *et al.*, *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 7613 – 7624. 3. a) Maisuls I. *et al.*, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 17064–17074. b) Maisuls I. *et al.*, *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 8666–8672. c) Maisuls I. *et al.*, *Chem. – A Eur. J.*, **2018**, 24, 12902–12911. d) Maisuls I. *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 364, **2018**, 169-176.



B19 - ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DE UN NUEVO LAPACHOLATO DE COBALTO(II)

José R. Molina¹, Ramón A. Farfán¹, Luciana Britos¹, Leonardo Molina¹

¹Departamento de Química. Universidad Nacional de Salta. Av. Bolivia 5150. Salta, Argentina.

e-mail: voyayer@gmail.com

Introducción: Se sintetizó un nuevo Lapacholato de cobalto(II) que por difracción de rayos X, responde a la fórmula $[\text{Co}(\text{Lap})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ [1], donde (Lap) se refiere al ligando Lapachol, producto natural extraído de la madera del árbol lapacho (*Tabebuia Avellanadae*), con el Co como ion central, dos moléculas de H_2O como ligandos secundarios y dos moléculas de dimetilformamida unidas por el Oxígeno a las moléculas de H_2O fuera de la esfera de coordinación

Objetivos: Asignación de las frecuencias vibracionales y espectro electrónico experimental del complejo mediante un

análisis comparativo entre valores calculados y experimentales.

Metodología y Resultados: Se obtuvieron los espectros experimentales IR y electrónicos con un espectrómetro Perkin Elmer GXFT-IR y un equipo Beckman DU-520.

La optimización de la geometría, cálculo de las frecuencias vibracionales y espectro electrónico se realizaron mediante el programa ORCA, el funcional PW91 y el conjunto de funciones base cc-pVDZ. El espectro electrónico se calculó mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo, TDDFT.

Espectro vibracional: En Tabla 1 se presentan los valores de frecuencias experimentales y calculadas con la asignación.

Espectro electrónico: En Tabla 2 se presentan los valores experimentales y calculados con la respectiva asignación.

Conclusiones: Las frecuencias IR calculadas, son coherentes con los valores experimentales, permite asignar el espectro IR experimental del $[\text{Co}(\text{Lap})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$. El perfil del espectro electrónico calculado es semejante al espectro electrónico experimental y permite la asignación de las transiciones electrónicas. Sin embargo, los valores muestran que se debe realizar un estudio sistemático de funcionales y bases para lograr menores errores absolutos.

Tabla 1: Asignación de frecuencias vibracionales del $[\text{Co}(\text{Lap})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$

Experimental	Calculadas ^a	Asignación
3403	3441-3401	ν O-H _{Fan.} ν_2 H ₂ O
2923	2926	ν C-H _{metilico}
	1683, 1678	ν C-O del anillo
1638, 1587	1664, 1621	ν C-C del anillo
1518	1588	ν C-C _{antio}
1374-1356	1393-1306	ν C-C, C-H _{Cad Lateral}
1297-1243	1276-1248	ν C-C _{Anillo} - ν N-CH _{3(DMF)} y C-O_{Fenólico}.}
569-433	566	ν Co-O _{Fenólico}
	448, 436	ν Co-O

^aFrecuencias sin escalar

Tabla 2: Espectro electrónico

λ (exp- nm)	λ (cal-nm)	Error*	asignación
275	360	85	TCML
340	562	222	d-d
490	758	268	TCML

*Error absoluto

Referencias: [1].- Farfán, R. A., Espíndola, J. A., Gómez, M. I., Audisio, M.C., Britos, M.L., Castellano, E.E., Piro. O.E., J. of Molecular Structure, 1180, 2019, 792-797.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

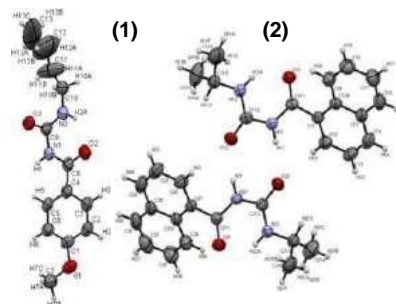
B20 - ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE DOS NUEVOS CARBONIL UREIDOS

Contreras Elizabeth,¹ Piro Oscar,² Echeverría Gustavo,² Ulic Sonia,^{1,3} y Jios Jorge⁴

¹CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, (1900) La Plata; ²Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP e Instituto IFLP (CONICET, CCT-La Plata), C.C. 67, 1900 La Plata; ³Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina, ⁴Unidad Plapimu- Laseisic (CIC-UNLP), Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Camino Centenario e/505 y 508, CP1897, Gonnet.

E-mail: econtreras@quimica.unlp.edu.ar

Introducción: Los carbonil ureidos son compuestos que resultan de la condensación de carbonilisocyanatos y aminas de fórmula general $R_1-C(O)N_1H-C(O)N_2H-R_2$. Los diferentes ureas y los ureidos simples son empleados como fertilizantes y abono de suelos para la agricultura. Los ureidos de mayor complejidad estructural son productos de gran importancia en la industria farmacológica, ya que pueden actuar como somníferos o sedantes, poseen efecto analgésico¹ y actividad anticancerígena.² En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de dos nuevos ureidos N-butilcarbamoil-4-metoxibenzamida (**1**) y N-isopropilcarbamoil naftaleno-1-carboxamida (**2**).



Resultados: Ambos compuestos fueron caracterizados espectroscópicamente (IR, Raman, UV-Vis y RMN) y estructuralmente mediante difracción de RX. Las frecuencias IR experimentales de los grupos carbonilos están localizadas en: 1674 y 1691 cm^{-1} (**1**); 1675 y 1689 cm^{-1} (**2**) para $R_1-C(O)N_1H-$ y $-N_1HC(O)N_2H-R_2$, respectivamente, evidenciando la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares $N_2H \cdots O_2$. Las señales generadas en los espectros de ^1H RMN a 9,38 y 8,81 ppm (**1**); 8,47 y 8,35 ppm (**2**) se debe a los N_2H y N_1H , respectivamente. La molécula (**1**) cristaliza en el sistema cristalino monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c$ con $Z=4$, mientras que el compuesto (**2**) pertenece al sistema cristalino ortorrómbico (grupo espacial $Pna2_1$) con $Z=8$. Estos resultados experimentales fueron complementados con cálculos teóricos, (B3LYP/6-311++G(d,p)), que permitieron la asignación completa de los espectros vibracionales y electrónicos.

Conclusiones: En los carbonil ureidos obtenidos (Figura 1) las interacciones intramoleculares de puente de hidrogeno $NH \cdots O$ favorecen la planaridad de la porción $-C(O)-N_1HC(O)N_2H-$. Las características estructurales se evidencian en los resultados experimentales obtenidos en IR y DRX.

Referencias

- 1 Librowski, T., Kubacka, M., Meusel, M., Scolari, S., Müller C. E. and Gütschow, M. *Eur. J. Pharmacol.*, **2007**, 559, 138–149.
- 2 Jiang, J. D., Davis, A. S., Middleton, K., Ling, Y. H., Perez-Soler, R., Holland J. F. and Bekesi, J. G. *Cancer Res.*, **1998**, 58, 5389–95.



B21 - NUEVOS AROIL TIOUREIDOS: ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCOPICO

Contreras Elizabeth,¹ Piro Oscar,² Echeverría Gustavo,² Ulic Sonia,^{1,3} y Jios Jorge⁴

¹CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, (1900) La Plata; ²Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP e Instituto IFLP (CONICET, CCT-La Plata), C.C. 67, 1900 La Plata; ³Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina, ⁴Unidad Plapimu- Laseisic (CIC-UNLP), Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Camino Centenario e/505 y 508, CP1897, Gonnet.

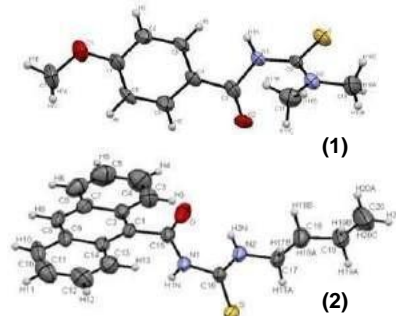
E-mail: econtreras@quimica.unlp.edu.ar

Introducción: Los derivados de aroil tioureas (ArC(O)N1HC(S)N2R1R2) han demostrado poseer, entre otras, actividad antifúngica contra hongos patógenos de plantas¹ y han sido ampliamente utilizados para la extracción de metales.² N-[di(metil-carbamatiol]-4-metoxibenzamida (**1**) y N-butilcarbamoitioil-9-antracencarboxamida (**2**) se obtuvieron a partir de la reacción del carbonil isotiocianato correspondiente y aminas alifáticas. Estos nuevos tioureidos se estudiaron por difracción de rayos X, espectroscopia vibracional (IR y Raman), electrónica (UV-Vis) y de RMN (¹H y ¹³C) los que se complementaron con la ayuda de cálculos teóricos, (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Resultados: Las estructuras cristalinas se resolvieron por DRX generando los siguientes resultados: **1** cristaliza en el sistema

monoclínico adoptando el grupo espacial P2₁/c, con Z=4 moléculas por celda; **2** cristaliza en el sistema triclinico en el grupo espacial P-1 y Z=2. En solución, las moléculas de **1** adoptan la conformación planar típica en torno al enlace tioamida con señales distintas para cada grupo metilo en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C. Para el compuesto **2** se pudieron asignar todas las señales de RMN, las cuales presentan una integración acorde con el compuesto esperado los desplazamientos químicos para el mismo son $\delta = 10,9$ (br,s, 1H, Bu-NH); 8,9 (s, 1H, O=C-NH) para ¹H y $\delta = 179,7$ (C=S); 170,1 (C=O) para ¹³C.

Conclusiones: Los resultados de RMN observados para **1** evidencian el carácter doble del enlace C-N2 de la porción tioamida para las moléculas en solución, mientras que en el cristal, la planaridad del fragmento -C(O)-N1HC(S)N2H- en **2** se debe fundamentalmente a la interacción de puente de hidrógeno N2H... O, estas observaciones son comprobadas por los resultados obtenidos en IR y observadas en la estructura cristalina elucidada por difracción de rayos X.



Referencias

- 1 Del Campo, R., Criado, J. J., E., Hermosa, M. R., Jiménez-Sánchez, A., Manzano, J. L., Monte, E., -Fernández E. y Sanz, F. J. *Inorg. Biochem.*, **2002**, 89, 74–82.
- 2 Saeed, A., Flörke, U. and Erben, M. F. *J. Sulfur Chem.* **2013**, 35,318–355.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B22 - SÍNTESIS, ESTRUCTURA CRISTALINA Y ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE COMPLEJOS DE COBRE (II) CON LIGANDOS MIXTOS

Burgos López, Yacelis¹, González-Baró, Ana C.¹, Piro, Oscar E.², Echeverría, Gustavo A.² y Parajón-Costa, Beatriz S.¹

¹ CEQUINOR (CONICET, CCT- La Plata, UNLP), Dpto. Qca.-FCE (UNLP), Argentina.

² IFLP (CONICET, CCT-La Plata, UNLP, Dpto. Fca.- FCE (UNLP), Argentina.

yacelis.burgos@quimica.unlp.edu.ar

Introducción

Se presenta la síntesis, análisis estructural y espectroscópico de dos compuestos de Cu(II) de estequiometría $[Cu(HL)(Bipi)]NO_3$ (I) y $[Cu(L)(Fen)]$ (II), obtenidos por reacción de soluciones del complejo precursor $[Cu(HL)(H_2O)_2]NO_3$ [1] con 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina. La hidrazona (H_2L) empleada como ligando deriva de 3-metoxisalicilaldehído y 4-hidroxibencilhidrazida y coordina al ión Cu(II), en el complejo precursor, como tridentada monoaniónica [1].

Resultados y conclusiones

Por evaporación lenta de soluciones saturadas de ambos compuestos se obtuvieron monocristales adecuados para la determinación de las estructuras cristalinas por DRX. Durante la reacción las bases heterocíclicas coordinan al ión Cu(II) mediante sus átomos N,N donores, desplazando a las moléculas de agua de coordinación del complejo precursor. Uno de los átomos de nitrógeno ocupa la posición apical y el otro, una de las posiciones basales de un entorno de geometría piramidal de base cuadrada distorsionada. El ligando coordina en la base de la pirámide mediante sus átomos donores (O,N,O) como monoanión (HL^-) en el complejo (I) y como dianión (L^{2-}) en el complejo (II). Ambos cristalizan en el sistema monoclinico, grupos espaciales $P2_1/n$ y $P2_1/c$, respectivamente.

En los espectros IR y Raman se manifiestan además de las vibraciones características de la hidrazona, nuevas bandas asignadas a modos vibracionales típicos de los heterociclos. En el complejo (I) la hidrazona permanece coordinada como HL^- lo que se comprueba por la ausencia de las bandas de vibración del grupo -OH del aldehído en H_2L y por el desplazamiento de las bandas asignadas a los modos $\nu(C=O)$ del fragmento de la hidrazida y $\nu(C=N)$ de la hidrazona. En el complejo (II) se encuentran ausentes las bandas características de los grupos OH, NH y C=O, lo que concuerda con la coordinación del ligando como L^{2-} y se observa, además, una banda intensa asociada a la vibración del nuevo fragmento $-C=N-N-C=N-$. Las bandas debidas a los estiramientos Cu-N y Cu-O se observan debajo de 550 cm^{-1} [2]. En los espectros electrónicos en solución de DMSO se evidencia el desplazamiento de las bandas del ligando por efecto de la coordinación y una banda de transferencia de carga centrada en 400 nm. Las transiciones *d-d* se manifiestan entre 500-800 nm como una banda ancha con máximo a 670 nm en (I) y a 635 nm en (II). Los resultados obtenidos son consistentes con los de reflectancia difusa de muestras sólidas.

Referencias:

1) Burgos-López, Y. González-Baró, A.C, Parajón-Costa. B.S et al. *Inorg.Chim.Acta*, **2019**, 487, 31-40.

2) Lin-Vien, D.Colthup, N.B et al. in: "I f R F q f O M", Academic Press, Boston, **1999**.



B23 - ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE UNA NUEVA FORMA CRISTALINA DE $K[IrCl_5NO] \cdot H_2O$

Cabral N.E.,^{1,2} Chacón Villalba M.E.,^{1,2,3} Echeverría G.A.,^{1,4} Piro O.E.⁴ y Güida J.A.^{1,2,5}

¹Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina

²CEQUINOR(CCT La Plata), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Boulevard 120 N° 1465, 1900 La Plata, Argentina ³Comisión de Investigaciones Científicas CICPBA, La Plata, Argentina

⁴Departamento de Física e Instituto IFLP (CCT La Plata), Facultad de Ciencias

Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67, 1900 La Plata, Argentina ⁵Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Luján, Luján, Argentina guida@quimica.unlp.edu.ar

En el presente trabajo se analiza la estructura cristalina y los correspondientes espectros de infrarrojo (IR) y Raman (R) de una variedad polimórfica monoclinica de la fase ortorrómbica $K[IrCl_5NO] \cdot H_2O$ reportada en 1975 por Bottomley¹.

Por evaporación espontánea de soluciones acuosas acidificadas del complejo $K[IrCl_5NO]$ a aproximadamente 15 °C se obtuvieron cristales de calidad suficiente para resolver la estructura mediante difracción de rayos-X (DRX).

El complejo cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/m$, con $a = 6.1069(4)$, $b = 6.9581(4)$, $c = 11.4558(7)$ Å, $\beta = 102.700(6)^\circ$ y dos moléculas por celda unidad. La estructura fue resuelta a partir de 1035 reflexiones con $I > 2(I)$ y refinada a un factor de acuerdo $R1 = 0,0346$. Se trata de un polimorfo monoclinico de la fase ortorrómbica reportada por Bottomley¹, que fue cristalizada en el super-grupo $P(2_1/n)(2_1/m)(2_1/a)$ ($Pnma$) de $P2_1/m$.

De la comparación de ambas estructuras surge que en el presente sistema (monoclinico) uno de los parámetros de la celda unidad se reduce a la mitad. Por otro lado, el grupo nitrosilo (NO) en el complejo $K[IrCl_5NO]$ anhidro es probablemente el más electrofílico conocido hasta la fecha, hecho que se refleja en la extremadamente alta frecuencia del (NO) en IR (2006 cm^{-1})^{2,3}. En el complejo hidratado esta frecuencia disminuye a 1985 cm^{-1} en IR y 1970 cm^{-1} en R, seguramente debido a las distintas interacciones intermoleculares como puentes de hidrógeno e interacciones entre los iones K^+ y los ligandos cloros. Se discutirán las principales propiedades estructurales y espectroscópicas (IR y R) con el fin de racionalizar las diferencias.

En esta investigación se encontró una nueva fase cristalina de $K[IrCl_5NO] \cdot H_2O$, que se resolvió por DRX y se caracterizó por espectroscopias de IR y R.

Referencias

- 1) Bottomley, F., *J. Chem. Soc. Dalton*, **1975**, 2538-2541.
- 2) Cleare, M. J., Griffith, W.P. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 372-380.
- 3) Güida, J. A., *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 33, 75-77.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B24 - "SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA E INHIBICIÓN DE BIOFILM DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DERIVADOS DE UNA DIAZEPINA TRIFLUOROMETIL SUSTITUIDA"

M. Rocha,¹ G.A. Echeverría,² O.E. Piro,² J.J. Jios,³ R. D. I. Molina,⁴ M.E. Arena,⁴ S.E. Ulic,^{5,6} Diego M. Gil¹

¹ INQUINOA (CONICET-UNT). Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456. T4000CAN. San Miguel de Tucumán. Argentina.

² Departamento de Física, Fac. de Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata e IFLP (CONICET-CCT-La Plata), C.C. 67, 1900, La Plata, Argentina. ³ Unidad Plapimu-Laseisic (CIC-UNLP). Dpto de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Cno. Centenario e/505 y 508, CP 1897, Gonnet.⁴ INBIOFAL-CONICET (Instituto de Biotecnología Farmacéutica y Alimentaria), Universidad Nacional de Tucumán. ⁵ CEQUINOR (CONICET-UNLP), Fac. Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900, La Plata, Argentina. ⁶ Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina.

e-mail: rochamarian@gmail.com

Introducción: Las 1,4-diazepinas (DZPs) son compuestos farmacológicamente activos y poseen numerosas aplicaciones en química medicinal. La inclusión de iones metálicos en la estructura de las DZPs suele incrementar sus propiedades farmacológicas y por ende sus complejos metálicos se utilizan ampliamente para el tratamiento de numerosas enfermedades [1]. En esta comunicación se presenta la síntesis, caracterización estructural y la evaluación de algunas propiedades biológicas de complejos de metales de la primera serie de transición y el ligando DZP. **Resultados:** Los complejos se obtuvieron calentando a reflujo la sal del metal de transición (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) y la DZP (ambos disueltos en metanol) en relación estequiométrica 1:2. Los complejos, de fórmula general $[\text{M}(\text{DZP})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se caracterizaron por espectroscopias FTIR, Raman y UV-visible en solución y en estado sólido, y se estudiaron los mecanismos de descomposición térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA). Para el complejo de Cu(II) se obtuvieron monocristales y se resolvió su estructura cristalina mediante DRX. El complejo cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. Además, se estudiaron las propiedades antibacterianas y de inhibición de biofilm frente a bacterias Gram negativas y Gram positivas del ligando y de todos los complejos.

Conclusiones: A partir de los resultados de DRX para el complejo de Cu(II), se observa que las interacciones intermoleculares del tipo N-H...O estabilizan fuertemente la estructura. Por otro lado, la presencia de Co^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} aumentó las propiedades anti-biofilm (respecto al ligando libre) de los complejos (cepa Gram (-)), siendo esta actividad mucho más relevante que la antibacteriana. El Mn^{2+} fue el ion que produjo la mayor inhibición a las dos concentraciones estudiadas (10 y 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$). Para la cepa Gram(+), todos los iones metálicos fueron capaces de inhibir el crecimiento bacteriano. Cabe destacar que el Co^{2+} , a una concentración de 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, produjo una inhibición del 90% del crecimiento bacteriano e inhibió completamente la formación de biofilm.

Referencias

1) G. Borkow, J. Gabbay, Curr. Med. Chem., **2005**, 12, 2163-2175.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B25 - ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICO DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN BASADOS EN NITROPRUSIATOS METÁLICOS Y 1-METILIMIDAZOL

Alejandro Di Santo¹, O. E. Piro², G. A. Echeverría², Aida Ben Altabef¹, Diego M. Gil¹

¹ INQUINOVA (CONICET-UNT). Instituto de Química Física. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456. T4000CAN. San Miguel de Tucumán. Argentina.

² Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata e IFLP (CONICET-CCT La Plata). C.C. 67, 1900. La Plata. Argentina.

alejandrodisanto1@gmail.com

Los polímeros de coordinación (PC) son sistemas infinitos construidos a partir de iones metálicos y ligandos orgánicos como bloques de construcción, los cuales han despertado gran interés debido a sus interesantes aplicaciones en catálisis **(1)**, luminiscencia **(2)**, sensores **(3)** y almacenamiento de gases **(4)** entre otras.

Se sintetizaron PC de fórmula general $T(1-Melm)_2[Fe(CN)_5NO]$ ($T = Mn, Fe, Cu, Zn$ y Cd) por reacción de coprecipitación entre 1-metilimidazol (1-Melm) y nitroprusiados metálicos. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopias IR, Raman y UV-visible en estado sólido y los mecanismos de descomposición térmica se estudiaron mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA). Las estructuras cristalinas fueron resueltas por Difracción de Rayos X de monocristal (DRX) para los complejos de Mn, Cu, Zn y Cd y la estructura cristalina del complejo de Fe fue refinada mediante análisis Rietveld. Los complejos de Mn, Fe, Zn y Cd cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial $P 2_1/c$, mientras que el complejo de Cu, cristaliza en el sistema Triclinico $P1$. En todos los complejos, a excepción del Cu, el centro metálico T(II) se encuentra coordinado octaédricamente a cuatro átomos de N provenientes de los grupos CN en posición ecuatorial y las posiciones axiales están ocupadas por ligandos 1-Melm, coordinados al centro metálico a través del N del anillo imidazólico. Ambos centros metálicos se encuentran unidos a través de grupos CN puente formando una estructura polimérica 2D laminar. La presencia de ambos grupos CN puenteados y no puenteados se evidencia en los espectros IR (en la región cercana a los 2100 cm^{-1}) por la presencia de dos bandas, separadas 10 cm^{-1} entre ellas. En el caso del complejo de Cu, el centro metálico se encuentra en un entorno octaédrico coordinado a cuatro ligandos 1-Melm y a dos N de grupos CN formando una estructura 1D. La estructura laminar se encuentra estabilizada mediante interacciones de tipo $\pi-\pi$ entre los anillos imidazólicos de cada capa, las cuales hacen posible las interacciones magnéticas entre los centros metálicos T.

Referencias:

- 1)** A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena, Chem. Rev. 110 **(2010)**4606.
- 2)** K.C. Stylianou, R. Heck, S. Y. Chong, J. Basca, J. T. A. Jones, Y.Z. Khimiyak, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, J. Am. Chem. Soc., 132 **(2010)** 4119.
- 3)** K. Das, S. Mendiratta, A. Datta, M. J. Gajewska, E. Garribba, T. Akitsu, C. Sinha, Chemistry Select, 1 **(2016)** 2192.
- 4)** R. E. Morris, P. S. Wheatley, Angew. Chem. Int. Ed., 47 **(2008)** 4966.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019
**B26 - LIGANDOS PROMOTORES DE INTERACCIONES SUPRAMOLECULARES
ORGANIZADAS EN BASE A FRAGMENTOS {Ru(py)₄}**

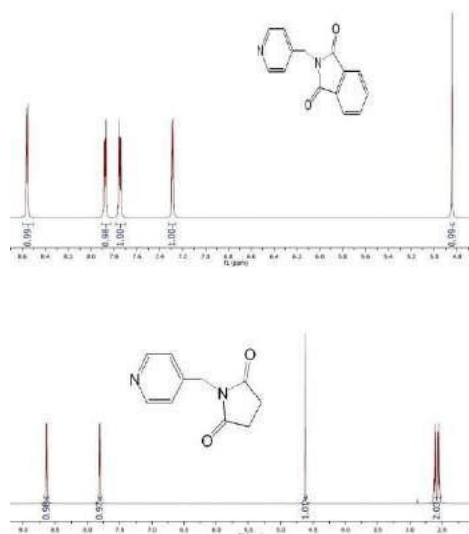
Cadranel Alejandro y Ramirez Wierzbicki Ivana
ivana.rw6@gmail.com

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, C1428EHA, Buenos Aires, Argentina

La producción de energía sustentable es uno de los principales desafíos de la ciencia del siglo XXI, y la conversión de energía solar es una de las alternativas más prometedoras, dada su abundancia y su inagotabilidad. La energía solar puede ser convertida directamente en electricidad, por medio de dispositivos fotovoltaicos como las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), o puede ser transformada en energía química (combustibles) mediante arquitecturas de fotosíntesis artificial. En estos esquemas de conversión de energía se utilizan sensibilizadores moleculares que, a partir de la absorción de luz, inyectan cargas en electrodos. Los colorantes así oxidados deben ser luego regenerados a su estado original para poder volver a funcionar como sensibilizadores. El encargado de esa tarea es el electrolito, típicamente I⁻. Una estrategia atractiva para favorecer la regeneración del colorante consiste en -atrapar supramolecularmente los aniones I⁻ en la proximidad del colorante. Las interacciones supramoleculares son una herramienta útil para este fin, ya que permiten sintonizar las velocidades de procesos fundamentales como transferencias de carga y energía sin modificar significativamente la estructura electrónica de los componentes. Así, el objetivo de este proyecto consiste en preparar complejos basados en {Ru(py)₄}, que sean capaces de atrapar aniones y puedan ser incorporados en sensibilizadores moleculares.

Aquí se presentarán el diseño, la síntesis y la caracterización espectroscópica y electroquímica de ligandos basados en piridinas funcionalizadas con imidas y sus complejos del tipo {Ru(py)₄Cl₂}. Se muestran los espectros de RMN de dos de los ligandos sintetizados. Los grupos metil-N-ftalimida y metil-N-maleimida son sustituyentes atractores de electrones y con un sistema delocalizado, que reúnen las características necesarias para promover interacciones supramoleculares pi-anion, y los ligandos cloruro son fácilmente sustituibles. Como modelo se utiliza el grupo metil-N-succinimida, en donde el sistema delocalizado está ausente.

Espectros de RMN de dos de los ligandos sintetizados





XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B27 - NUEVOS COMPLEJOS DE RUTENIO CONTENIENDO LIGANDOS DADORES DE ELECTRONES. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

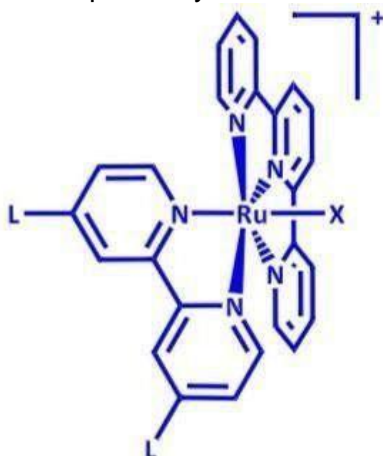
Juárez, M. Virginia, Dominguez, Sofía E. y Baraldo, Luis M.

INQUIMAE – DQIAQF , Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab II, Piso 3, C1428EHA, Bs. As., Argentina.
virginia.juarez1996@gmail.com

Introducción

Las polipiridinas de rutenio son compuestos muy estudiados ya que poseen estados excitados de larga vida lo que les permite participar de muchas aplicaciones, como por ejemplo sensibilizadores en celdas fotovoltaicas. La incorporación del ligando 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbpy) no solo permite su incorporación a la superficie de óxidos de semiconductores como el TiO₂, sino que varía la energía de sus estados excitados.

Se sintetizó una familia de compuestos de estructura general [Ru(tpy)(L)(X)]⁺ (tpy=2,2',6',2''-terpiridina, L= dcbpy o 4,4'-dietiletoxi-2,2'-bipiridina (deeb) y X = tiocianato (NCS) o cianuro (CN)) con el objeto de estudiar el decaimiento de sus estados excitados. Si bien la deeb no permite la adhesión a superficie, le brinda al compuesto una mayor solubilidad en solventes menos polares y facilita la caracterización al ser menos reactivo.



Esquema genérico de los complejos estudiados

Resultados y Conclusiones

Se midieron los espectros UV-Vis de los compuestos L = deeb y X = CN NCS en ACN, observándose un mayor corrimiento al rojo de las bandas tanto MLCT como $\pi \rightarrow \pi^*$ con respecto a sus análogos conteniendo 2,2'-bipiridina.¹ También se midieron los potenciales redox para ambos complejos en acetonitrilo y para el complejo con L = dcbpy y X = CN tanto en medio ácido como en medio básico. Las variaciones observadas del potencial permiten explicar el desplazamiento de las bandas MLCT. Finalmente también, se midió emisión del complejo L = dcbpy y X = CN a pH 1 y 11 determinándose su rendimiento cuántico.

La fotoestabilidad de estos complejos sugiere que será posible estudiar el decaimiento de sus estados excitados tanto en medio ácido como en medio básico.

Referencias

1) Alejandro Cadranell, Pablo Alborés, Shiori Yamazaki, Valeria D. Kleiman and Luis M. Baraldo; *Dalton Trans.* 2012, 41 (17), 5343-5350.



B28 - COMPLEJOS DE Cu(II) Y Zn(II) CON UNA HIDRAZONA DERIVADA DEL TIOFENO. ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICO

Rodríguez, María R.¹; Parajón Costa, Beatríz S.¹; Echeverría, Gustavo A.²; Piro, Oscar E.² y González Baró Ana C.¹.

¹ CEQUINOR (CONICET, CCT- La Plata, UNLP), Dpto Qca-FCE (UNLP), Argentina.

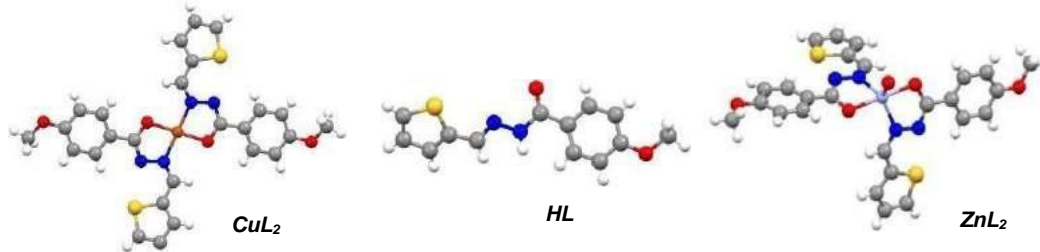
² IFLP (CONICET, CCT-La Plata, UNLP, Dpto Fca- FCE (UNLP), Argentina.

mariarosar@quimica.unlp.edu.ar

Introducción: Las hidrazonas representan un grupo de compuestos con propiedades químicas y estructurales que le confieren interés en diversos campos. En particular, aquellas derivadas del tiofeno y sus compuestos de coordinación demostraron interesantes propiedades fisicoquímicas y biológicas. [1-3]

A partir de la hidrazona obtenida 4-metoxi-N'-(tiofen-2-metilen)benzohidrazida (HL), se sintetizaron nuevos complejos de cobre (CuL_2) y zinc (ZnL_2), se determinaron las estructuras mediante DRX, se caracterizaron por diversas técnicas espectroscópicas y se realizaron cálculos TD-DFT a fin de complementar los resultados experimentales.

Resultados: Los compuestos se sintetizaron por reacción del ligando HL y de las respectivas sales metálicas en solución. En ambos casos, dos ligandos (L^- , por deprotonación del grupo -OH) coordinan al metal a través del grupo donador N, O. Los complejos cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$. El compuesto de Cu(II) presenta geometría de coordinación cuadrada, mientras el de Zn(II) un entorno piramidal de base cuadrada distorsionada, con los ligandos en la base y una molécula de agua en posición apical.



Los cálculos de frecuencias vibracionales y transiciones electrónicas fueron de ayuda en la asignación de los espectros. En los espectros IR se observan las bandas debidas a los estiramientos O-M y N-M por debajo de 600 cm^{-1} y la desaparición de la banda asignada a $\nu\text{C}=\text{O}$ (a 1641 cm^{-1} en HL). Los espectros electrónicos (en DMSO) muestran una banda de transferencia de carga alrededor de 400 nm . El espectro de CuL_2 presenta las tres bandas asociadas a los tránsitos $d-d$, características de esta geometría, en concordancia con los resultados obtenido por reflectancia difusa.

Conclusiones: Se obtuvieron complejos estables de Cu(II) y Zn(II) con estequiometría ML_2 , como monocristales aptos para la determinación de estructura por DRX. Los resultados teóricos mostraron buen acuerdo con los datos experimentales y permitieron la asignación de los espectros vibracionales y electrónicos, en los que se identificaron las señales características esperadas.

Referencias

- [1] Kumar R.R. et al., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 101932–101948.
- [2] Nogueira L. et al., *Med. J. Chem*, **2016**, 5, 356–366.
- [3] Silvione A. et al., *Polyhedron*, **2014**, 79, 170–177.



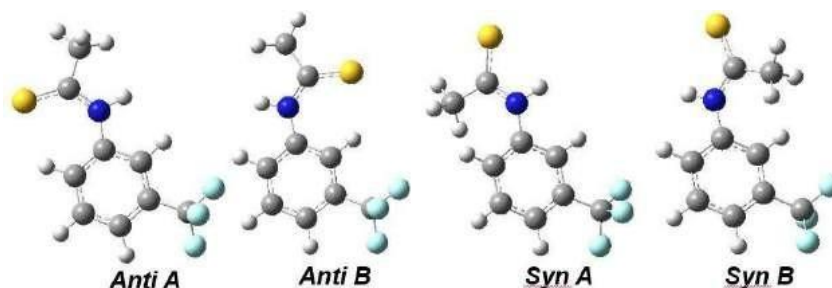
XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

B29 - SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES VIBROCONFORMACIONALES DE *m*-(trifluorometil)tioacetanilida

Lezama, J. O. G. y Robles, Norma L.

INQUINOA - CONICET UNT, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán, Av. Independencia 1800, S. M. de Tucumán, Tucumán. Argentina
guy.lezama@gmail.com

INTRODUCCIÓN: Una de las moléculas más pequeñas que posee la entidad C(S)-N- H característica en tiopéptidos es tioacetanilida, recientemente reportada como un potencial e interesante inhibidor de algunas proteínas específicas. El reciente análisis de la serie: *o*-, *m*- y *p*-fluorotioacetanilida demostró la existencia de un equilibrio conformacional de los isómeros *anti* y *syn* (respecto de los enlaces N-H y C=S) y una marcada influencia del átomo de Flúor en los modos vibracionales esperados para esta serie conforme varía la posición del halógeno en el anillo aromático. En el presente estudio, el grupo trifluorometilo en posición meta respecto del grupo tioamida posibilitaría encontrar un equilibrio conformacional de las formas a continuación:



Con el objetivo de entender la influencia del grupo CF₃ en las propiedades conformacionales y vibracionales de un derivado de tioacetanilida, se presenta en este trabajo la síntesis y el estudio vibroconformacional de *m*-(trifluorometil)tioacetanilida, cuyas propiedades se contrastarán con las encontradas para la serie monofluorosustituída. De esta forma, será posible corroborar o contrastar las variaciones en las tendencias observadas para dicha serie en función de los efectos electrónicos predominantes en cada caso.

RESULTADOS: La síntesis se realizó en dos etapas: trifluorometilacetanilida se obtuvo por reacción de la correspondiente anilina con acetato de zinc dihidratado en ácido acético como solvente; la posterior tionación de este precursor se realizó utilizando una mezcla P₄S₁₀/HMDO y tolueno como solvente. Ambas reacciones se llevaron a cabo en un horno microondas y los productos obtenidos fueron caracterizados mediante RMN (¹H y ¹³C), CG-Masa, FT-IR y FT-Raman. Se realizó el estudio teórico del análisis de superficie de energía potencial y se obtuvieron los espectros vibracionales y de RMN utilizando cálculos químico-cuánticos derivados de la Teoría de Funcionales de la Densidad (B3LYP).

CONCLUSIONES: El análisis de las señales observadas en los espectros experimentales de las muestras líquidas a temperatura ambiente confirma la presencia de un equilibrio conformacional de los isómeros *anti A* y *syn A*. Se establecieron tendencias en las frecuencias vibracionales observadas teniendo en cuenta efectos electrónicos de distinta naturaleza. –



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

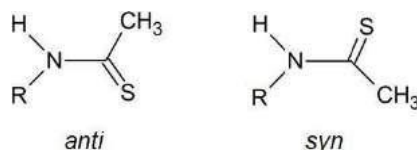
B30 - ANÁLISIS DE LOS EFECTOS DE LOS SUSTITUYENTES EN EL EQUILIBRIO CONFORMACIONAL DE TIOACETANILIDAS FLUORO SUSTITUIDAS

Lezama, J. O. G. y Robles, Norma L.

INQUINOA - CONICET UNT, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán, Av. Independencia 1800, S. M. de Tucumán, Tucumán, Argentina

guy.lezama@gmail.com

INTRODUCCIÓN: La Tioacetanilida es una de las moléculas más pequeñas que posee la entidad C(S)-N-H, similar a la encontrada en tiopéptidos, por lo que ha llamado la atención de diversos grupos de investigación desde hace mucho tiempo. A diferencia de análogos estructurales tales como tioamidas y tiobenzamida, la tioacetanilida no forma óxidos con propiedades hepatotóxicas y recientemente se ha demostrado como un potencial e interesante inhibidor de algunas proteínas específicas. Los estudios conformacionales realizados para tioacetanilida y sus derivados predicen dos conformaciones estables, *syn* y *anti*, que resultan de una rotación en torno al enlace C-N del grupo tioamida -C(S)-N-H.



Se presenta en este trabajo el estudio realizado para *o*, *m*, y *p*-fluorotioacetanilida con el fin de analizar la influencia que ejerce un átomo de halógeno ubicado en distintas posiciones del anillo respecto de las propiedades estructurales y vibracionales del grupo tioamida y sobre el equilibrio conformacional a temperatura ambiente.

RESULTADOS: Se sintetizaron las fluorotioacetanilidas a partir de las correspondientes fluoroacetanilidas usando como agente tionante P₄S₁₀/HMDO y diclorometano como solvente. La reacción se llevó a cabo en un horno microondas y los productos obtenidos fueron caracterizados mediante RMN (¹H y ¹³C), CG/Masas, FT-IR y FT-Raman. El estudio de la superficie de energía potencial y posterior optimización y cálculo de los espectros vibracionales y de RMN se realizó utilizando cálculos químico-cuánticos derivados de la Teoría de Funcionales de la Densidad (B3LYP) con los conjuntos de funciones base 6-311++G(d,p) y 6-311++G(3df,3pd). Los resultados teóricos predicen que los espectros experimentales deberían reflejar la presencia de un equilibrio conformacional entre las formas *syn* y *anti*, siendo el confórmero *anti* el más estable y en una proporción cercana al 90% para los compuestos de la serie. Los espectros experimentales confirman la presencia del equilibrio conformacional, pese a que las intensidades de las señales asignadas a las especies menos estables harían suponer que su proporción teórica fue subestimada.

CONCLUSIONES: El análisis de las señales correspondientes a los modos fundamentales de vibración confirma la presencia de distintas formas en equilibrio. Se establecieron tendencias en las frecuencias observadas, las cuales se analizaron teniendo en cuenta efectos electrónicos de distinta naturaleza y/o interacciones intramoleculares. La presencia del átomo de flúor en el anillo aromático suscita entonces cambios en las propiedades conformacionales y de enlace del grupo tioamida de potencial interés en la química de los compuestos tiocarbonílicos.-

B31 - SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE COMPUESTOS POLINUCLEARES CON MOTIVOS $\{Ni_3\}$ Y $\{Co_5\}$

Fiorini Guillermo¹, Carrella Luca², Rentschler Eva² y Alborés Pablo¹.

¹ INQUIMAE (CONICET)/ DQIAQF-FCEN(UBA). ² Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg Universität, Mainz.
albores@qi.fcen.uba.ar

Introducción

La síntesis de compuestos de coordinación polinucleares en base a metales de transición 3d continúa siendo de gran relevancia en diversos campos, especialmente en Magnetismo Molecular, ya sea por su interés como nanomagnetos [1] o como refrigerantes moleculares [2].

Resultados

Mediante el empleo de ligandos tipo base de Schiff se obtuvieron monocristales de los compuestos de fórmula: $[Ni_3(L^1)_2(piv)_2(H_2O)_4].Hpiv.CH_3CN$ (**1**) y $[Co_5(L^2)(O)(piv)_8]$ (**2**), establecidas por DRX de monocristal (Fig.)

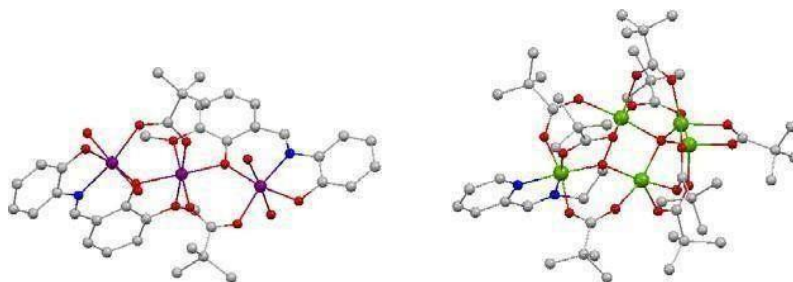


Figura: Izq.: Estructura compuesto **1**, Der.: estructura compuesto **2**. Verde: Co; Violeta: Ni; Rojo: O; Azul: N; Gris: C, H no se muestra para facilitar visualización.

Para el estudio del comportamiento magnético se realizaron determinaciones de magnetización y susceptibilidad magnética a diferentes campos externos (entre 0.1 y 7 T) y diferentes temperaturas (entre 2 y 300 K), utilizando un magnetómetro SQUID. El análisis, modelado y ajuste de los datos experimentales se realizó mediante Hamiltonianos de spin apropiados, contemplando términos de interacción de intercambio entre los centros de spin y términos anisotrópicos (ZFS). En ambos compuestos se observan interacciones de intercambio antiferromagnéticas, dando lugar a estados fundamentales con valores moderados de spin total. Las magnitudes de las constantes de interacción de intercambio así como las de los parámetros de ZFS fueron obtenidas de los ajustes de los datos experimentales y por métodos computacionales (DFT/BrokenSymmetry, CASSCF-SO).

Conclusiones

La utilización de ligandos base de Schiff en combinación con precursores lábiles de Co(II) y Ni(II) permitió obtener dos nuevos compuestos polinucleares, con estados fundamentales de spin moderados debido al predominio de interacciones antiferromagnéticas.

Referencias[1] G. Aromí, E. K. Brechin, *Struct. & Bonding.*, **2006**, 2,1–67.[2] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 281, 26–49.



B32 - NUCLEARIDAD DE COMPLEJOS Co(III)-Dy(III) CON LIGANDOS DE CADENA LARGA

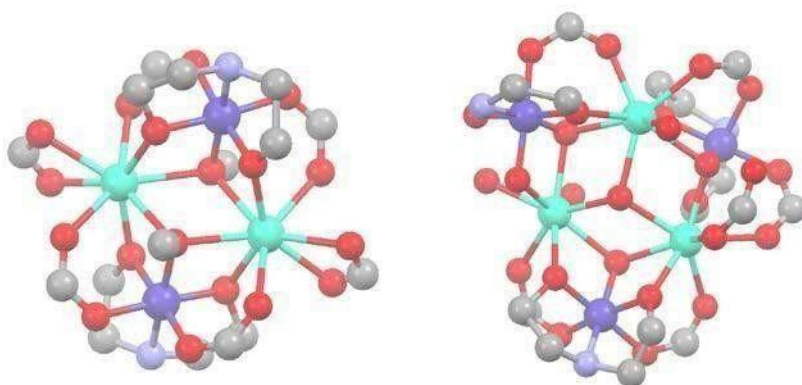
Bonnefant Chloë, Cukiernik Fabio D. y Alborés Pablo.

UBA/FCEN/DQIAQF y CONICET-UBA/INQUIMAE- Pabellón II- Cdad. Universitaria Nuñez - CABA – C1428EHA

albores@qi.fcen.uba.ar, fabioc@qi.fcen.uba.ar

Introducción: Los compuestos de coordinación mixtos Co(III)-lantánido(III) con estructura *butterfly*, como $\text{Co}^{\text{III}} \text{Dy}^{\text{III}} (\text{OH})_2 (\text{piv})_2 (\text{dea-C}1)_6$ (piv = pivalato; dea-Cn = dietanolamina alquilada c/cadena de n átomos de C) presentan propiedades magnéticas apropiadas (magnetización, tiempos de relajación) para su uso como magnetos de molécula única (SMM).¹ Con el propósito de mediano plazo de estudiar el posible efecto de transiciones de fase sobre las propiedades magnéticas de dichos compuestos, se sintetizaron y caracterizaron estructuralmente algunos derivados de cadena más larga: n = 3, 6 y 8.

Resultados: Los complejos se sintetizaron por reacción, en proporción estequiométrica, de pivalato de Co(II), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y la dietanolamina dea-Cn correspondiente, usando acetonitrilo como solvente y trietilamina como base auxiliar. Luego de ser cristalizado de ACN/MeOH, el derivado de n = 3, resultó un complejo de fórmula $\text{Co}^{\text{III}} \text{Dy}^{\text{III}} (\text{MeO}) (\text{piv}) (\text{dea-C}3)$ con estructura *butterfly*.⁶ (figura izquierda) Los derivados de n = 6 y 8, en cambio, cristalizaron directamente del medio de reacción como compuestos de fórmula $\text{Co}^{\text{III}} \text{Dy}^{\text{III}} (3\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_3(\text{piv})_7 (\text{dea-C}n)_3$, cuyo core presenta estructura hexanuclear (figura derecha) emparentada aunque diferente de la *butterfly*. Estudios preliminares por DSC y DRX en ciclado térmico no revelan transiciones de fase.



Conclusiones: Las cadenas largas favorecen la formación de complejos de mayor nuclearidad c/estructura de core diferente de la *butterfly*, aunque aún no resulta claro si dicha influencia es a través del empaquetamiento resultante, o de cuestiones de solubilidad en el solvente de reacción. Estudios complementarios para resolver esta disyuntiva están en curso.

Referencias

- 1) Funes, A. V.; Alborés, P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2067-2089.



B33 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE [RU(TPM)(BPY)DMAP](PF₆)₂

Cotic, Agustina L., Domínguez, Sofía E. y Baraldo, Luis M.

INQUIMAE- DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3, C1428EHA, Bs. As., Argentina.

email: agustinacotic@gmail.com

Introducción

Los compuestos como el [Ru(bpy)₃]²⁺ y sus derivados son de especial interés por su estabilidad frente a la descomposición térmica y fotoquímica y por su intensa absorción en el rango visible que genera la población de un estado excitado de transferencia de carga metal-ligando con tiempos de vida largos. Este estado tiene múltiples aplicaciones incluyendo su uso como sensibilizadores de celdas solares.

Por ello es de interés caracterizar la dinámica de decaimiento de los estados excitados de esta familia de compuestos para identificar distintos estados excitados. Recientemente hemos identificado la presencia de un estado excitado de energía intermedia para los complejos [Ru(tpm)(bpy)L]⁺ (tpm = tris(1-pirazolil) metano; bpy = 2,2'-bipiridina; y L = NCS⁻ o CN⁻).⁽¹⁾ En este trabajo presentaremos las propiedades del complejo [Ru(tpm)(bpy)DMAP]²⁺ (DMAP= 4-dimetilaminopiridina).

Resultados y Conclusiones

En la figura se observa la estructura del complejo obtenida a partir de difracción por rayos X. La electroquímica de este complejo en acetonitrilo muestra que la oxidación por un electrón ocurre a un potencial de oxidación intermedio entre los publicados para los compuestos con SCN⁻ y CN⁻ (E_{1/2} (Ru) = 1,05 V vs 0,96 V y 1,14 V vs SCE respectivamente).⁽²⁾ La espectroelectroquímica nos permitió caracterizar el espectro del complejo oxidado que presenta una intensa banda de absorción 900 nm que asignamos a una transición de transferencia de carga ligando metal.

Estos complejos son fotoestables sin que se observe pérdida de ligandos. El máximo de emisión observado posee una energía intermedia con respecto a los complejos con SCN⁻ y CN⁻, tal como se espera de los resultados de la electroquímica. Estas propiedades permitirán explorar el decaimiento de los estados excitados por transiente de absorción.



Referencias

1. Cadranel, A.; Oviedo, P.; Pieslinger, G. E.; Yamazaki, S.; Kleiman, V. D.; Baraldo, L. M.; Guldi, D. M. *Chem. Sci.* 2017, 8, 7434–7442.
2. Alborés, Shiori Yamazaki, Valeria D. Kleiman and Luis M. Baraldo; *Dalton Transactions*, 2012, 41, 5343



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

B34 - MODULACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISIQUÍMICAS DE NUEVOS COMPLEJOS BIPIRIDÍNICOS DE RUTENIO(II) PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES FOTOVOLTAICAS

Salomón Fernando F.¹, Vega Nadia C.¹, Morán Vieyra Faustino E.², Cattaneo
Mauricio¹, Borsarelli Claudio D.² y Katz Néstor E.¹

¹INQUINOVA (UNT-CONICET), Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina

²INBIONATEC (UNSE-CONICET), Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN9, Km 1125, (G4206XCP) Santiago del Estero, Argentina

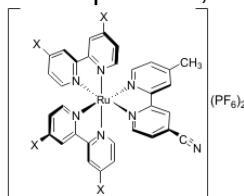
nkatz@fbqf.unt.edu.ar

Introducción

Los complejos bipiridínicos de Ru(II) presentan propiedades fisicoquímicas apropiadas para su uso en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSCs).¹ Se propone en este trabajo modular esas propiedades mediante modificaciones químicas que permitan controlar la eficiencia del proceso de conversión de energía en dichas celdas.

Resultados

Se sintetizaron nuevos complejos de fórmulas $[Ru(4,4'-X_2-bpy)_2(Mebpy-CN)](PF_6)_2$, donde bpy = 2,2'-bipiridina, Mebpy-CN = 4-metil-2,2'-bipiridina-4'-carbonitrilo, X = CH₃ (**1**), X = OCH₃ (**2**) y X = N(CH₃)₂ (**3**), cuyas estructuras se muestran en la Figura, y se caracterizaron mediante técnicas electroquímicas, espectroscópicas y fotofísicas.



X = CH₃ (**1**), X = OCH₃ (**2**), X = N(CH₃)₂ (**3**)

A medida que aumenta la fuerza donante de electrones del grupo X en el ligando 4,4'-X₂-bpy para los complejos (**1**) al (**3**), se observa un corrimiento catódico de los potenciales de las cuplas Ru^{III}/Ru^{II} ($E_{1/2} = 1,23, 1,06$ y $0,72$ V, en CH₃CN, vs. SCE) y desplazamientos hacia menores energías de los máximos de absorción y emisión en CH₃CN ($\lambda_{max}/\lambda_{em} = 475/666, 485/707$ y $530/800$ nm), en consistencia con los cálculos mecano-cuánticos. Los rendimientos cuánticos de emisión y los tiempos de vida de los estados excitados en CH₃CN saturado con Ar ($\tau = 672, 322$ y 21 ns) disminuyeron en el mismo orden, de acuerdo a la ley del salto de energía.

Los 3 complejos fueron anclados mediante el grupo nitrilo a la superficie de nanohilos de ZnO, que fueron crecidos en FTO mediante una técnica hidrotermal, y presentaron propiedades fotosensibilizantes promisorias para el diseño de celdas solares.

Conclusiones

Los nuevos complejos sintetizados y caracterizados fueron aplicados en la fabricación de celdas solares fotovoltaicas cuya eficiencia puede modularse mediante la fuerza donante de electrones de los sustituyentes en los ligandos bipiridínicos.

Referencias

- 1) Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6595–6663.

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

B35 - IMANES MOLECULARES DE COBALTO CON EL LIGANDO SULFADIAZINA

Villa-Pérez, Cristian¹, Zabala-Lekuona, Andoni², Echeverría, Gustavo³, Seco Botana, Jose² y Soria, D. Beatriz^{1*}.

¹CEQUINOR, UNLP, La Plata (1900), Bv.120-1465. *soria@quimica.unlp.edu.ar

²Departamento de Química Aplicada, Universidad del País Vasco, San Sebastián, España.

³IPLP, UNLP, La Plata (1900), Calle 49 y 115.

Introducción: Los imanes de ion único (SIMs) son compuestos monomoleculares que muestran relajación lenta de la magnetización e histéresis magnética (conservan la magnetización inducida por un campo después de removerlo), por debajo de determinada temperatura (T_B). Éstos resultan muy interesantes debido a las variadas aplicaciones en que pueden ser empleados [1,2].

Resultados: Se sintetizaron y caracterizaron dos complejos de Co(II), con sulfadiazina como ligando principal y con 1,10-fenantrolina (**1**) o 2,2'-biquinolina (**2**) como coligandos. Sus estructuras cristalográficas, se determinaron mediante DRX de monocristal. A modo de ejemplo, se presenta la estructura de **1** en la Figura 1, junto con las curvas de las medidas de susceptibilidad magnética dinámica AC. Ambos compuestos, mostraron tener comportamiento SIM (imanes de ion único), ya que presentan máximos en las gráficas de la susceptibilidad fuera de fase (χ_M'') en función de la temperatura por debajo de los 5 K. La relajación de ambos compuestos procede mediante un mecanismo en el que intervienen los procesos de relajación Orbach y de Túnel cuántico de la magnetización, tal y como se muestra en los ajustes de Arrhenius para los tiempos de relajación. Los complejos fueron caracterizados, además, por termogravimetría (TG/DT), FTIR/Raman, UV-Vis y análisis elemental.

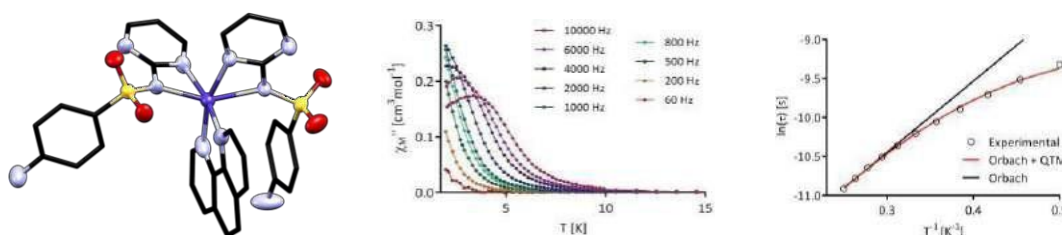


Figura 1. Estructura del compuesto **1** (izquierda). Dependencia de la susceptibilidad magnética fuera de fase χ_M'' con la temperatura (centro). Ajuste de Arrhenius para los tiempos de relajación (derecha).

Conclusiones: Se sintetizaron y caracterizaron dos complejos de Co(II) con interesantes propiedades magnéticas, en las cuales la geometría alrededor del ion juega un papel importante. Los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización están de acuerdo con lo obtenido por DRX de monocristal.

Referencias

1) Frost, J.M., *et al.*, *Chem. Sci.*, **2016**, 7(4), 2470-2491.

2) Villa-Pérez, C., *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, (29), 4835-4841.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

B36 - ESTUDIO DE ESPECIACIÓN DE VANADIO EN ASFALTENOS EXTRAÍDOS DE CRUDOS ARGENTINOS

Orsetti N.¹, Bava Y. B.¹, Geronés M.¹ y Erben M. F.¹.

¹CEQUINOR (UNLP, CCT-CONICET La Plata). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Blvd. 120 N° 1465, CC 962, La Plata (CP 1900), Argentina.
mgerones@quimica.unlp.edu.ar

Introducción

Los asfaltenos son definidos como la fracción más pesada y compleja del petróleo crudo. Los asfaltenos son una mezcla muy compleja de hidrocarburos, conteniendo en su estructura anillos aromáticos fusionados sustituidos por cadenas alifáticas y nafténicas. Esta fracción se caracteriza por tener un alto contenido de heteroátomos, como S, N y O y trazas de metales pesados, entre los que se encuentra en mayor proporción el vanadio seguido por níquel. Los asfaltenos presentan los mayores porcentajes de estos metales, los cuales generalmente se encuentran como compuestos porfirínicos y no-porfirínicos.

Estos metales, aun en cantidades trazas, causan problemas significativos durante los procesos catalíticos de craqueo, hidrogenación y desulfuración. A su vez, durante la combustión de las fracciones residuales pesadas de petróleo, la formación de óxidos de vanadio impacta negativamente sobre el ambiente, acarrea potenciales riesgos toxicológicos y ocasiona la corrosión de calderas, turbinas y hornos industriales.

Resultados y Conclusiones.

Se extrajeron muestras de asfaltenos de tres crudos de origen argentino mediante la precipitación con n-pentano y n-heptano empleando el método IP-143 modificado.¹ Dichas fracciones fueron caracterizadas por análisis elemental, análisis termogravimétrico y espectroscopía vibracional FTIR y Raman. Las muestras de asfaltenos extraídas con n-heptano mostraron tanto mayor grado de aromaticidad (H/C), como contenido de heteroátomos, que los asfaltenos precipitados con n-pentano. Mediante las técnicas espectroscópicas de IR y Raman se determinaron parámetros estructurales promedio, tales como longitud de las cadenas alifáticas (entre 5 y 6 átomos de C) y número de anillos aromáticos fusionados (entre 4 y 5). Posterior a la clasificación general de los asfaltenos, se cuantificó el vanadio presente en los mismos mediante las técnicas de ICP-OES y Fluorescencia de rayos X. Se determinaron valores de concentración similares por ambas técnicas que varían entre 20-700 ppm para las muestras analizadas.

Finalmente se estudió la especiación del mismo empleando la espectroscopía de absorción UV-Visible. En los espectros se detectó la banda Soret a 410 nm característica de porfirinas de vanadio, a través de la cual se realizó la cuantificación, obteniéndose la proporción de vanadio porfirínico presente en los asfaltenos.

Referencias

- 1) ASTM D6560: Determination of asfaltenos (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products, 2001.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

B37 - EQUILIBRIO PROTONACION-DEPROTONACIÓN DE GLIFOSATO Y SUS DERIVADOS EN SOLUCIÓN

Albornoz Marcelo¹, Furh Javier², Martiarena María Luz² y Zanini Graciela¹.

¹INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

²CONICET CAB-IB, Departamento de Física, Universidad Nacional de Cuyo, Av. Bustillo 9500, 8400 San Carlos de Bariloche, Argentina.

marcelodavidalbornoz@gmail.com

Introducción: El pesticida glifosato (PMG) es ampliamente utilizado. La posibilidad de su migración en el ambiente depende, entre otras cosas, de los procesos de protonación-deprotonación en solución acuosa, ya que estos afectan sus propiedades físico-químicas y modifican sus interacciones con el medio. Existe una controversia en este punto, recientemente se han publicado artículos que discuten la secuencia de deprotonación para esta molécula en solución. Con el objetivo de intentar aclarar dicha controversia, se llevaron a cabo tareas teóricas y experimentales del equilibrio de protonación-deprotonación no sólo del PMG, sino de sus posibles derivados producto de la ruptura de sus enlaces covalentes. Así considerando que la estructura molecular de PMG es $\text{PO}_3\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-NH-COOH}$, se estudió por espectroscopia infrarroja en solución acuosa los equilibrios ácido-base en un amplio rango de pH de: PMG, metilfosfonato ($\text{PO}_3\text{H}_2\text{-CH}_3$), AMPA ($\text{PO}_3\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3$), sarcosina ($\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{-COOH}$) y también iones fosfato (PO_4^{3-}). Dichos datos experimentales se acompañaron de cálculos teóricos.

Resultados: Los experimentos se llevaron a cabo por espectroscopía infrarroja con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) variando el pH. Para fosfato, metilfosfato, AMPA y PMG se utilizó una celda de flujo con cristal de ZnSe saturada en atmósfera de nitrógeno. Se tomaron espectros cada 0,5 unidades de pH variando de 4 a 9. Debido a la naturaleza del cristal no fue posible alcanzar valores más extremos. Para sarcosina se utilizó un accesorio de ATR con cristal de diamante y se varió así el pH desde 1 a 11 con el fin de evaluar la deprotonación del grupo N-H. Se identificaron las bandas correspondientes a las vibraciones principales y fundamentalmente de aquellas que sufrían variación con los cambios en el pH. Los cambios espectrales se contrastaron con las curvas de distribución de especies de cada molécula.

El modelado molecular de todas las especies y el solvente se realizó basado en la teoría del funcional densidad usando NWChem., se calculó las geometrías más estables, cargas atómicas y frecuencias vibracionales para cada molécula.

Conclusiones: Para fosfato, metilfosfato, AMPA y PMG se observa, en el rango de pHs estudiados, cambios espectrales atribuidos fundamentalmente a la protonación-deprotonación del grupo fosfonato. Utilizando las variaciones en la intensidad de las principales bandas a 1160 cm^{-1} y 1076 cm^{-1} , al variar el pH se pudo construir el gráfico de distribución de especies correspondientes al equilibrio mencionado.

-En el caso de Sarcosina, se observan cambios a 1737 cm^{-1} correspondientes a la deprotonación del grupo -COOH y a 1569 cm^{-1} correspondientes a la deprotonación del grupo NH_2 . No se observaron cambios en otra región del espectro.

-Los cálculos teóricos permitieron determinar la secuencia de deprotonación energéticamente más favorable.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

B38 - EPR EN EL COMPLEJO Co(II)-ACIDO PICOLINICO y Cu(II)-ACIDO PICOLINICO. ANALISIS DE INTERACCIONES MAGNETICAS Co(II)-Co(II) y Co(II)-Cu(II)

Pérez Ana L.¹, Kemmerer Axel¹, Rey Marilyn A.¹, Dalosto Sergio D.³, Ramos Carlos A.², Passeggi Mario C. G.^{1,3}, Rizzi Alberto C.¹, Brondino Carlos D.¹

¹Departamento de Física, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Ciudad Universitaria, S3000ZAA Santa Fe, Argentina;

²

8400 Bariloche, Río Negro, Argentina; ³Instituto de Física del Litoral, Universidad Nacional del Litoral - CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

laura_24_89@hotmail.com

Introducción. La caracterización fisicoquímica de complejos de metales de transición paramagnéticos, como Cu(II) y Co(II), es de mucho interés ya que forman parte de muchos sistemas biológicos de importancia central en la naturaleza y además presentan aplicación como materiales magnéticos moleculares, área que se está desarrollando ampliamente en la actualidad. Los estudios magnéticos en estos compuestos proveen información sobre la estructura electrónica y las interacciones entre iones y permiten establecer correlaciones entre magnetismo y estructura.

En este trabajo se sintetizó y cristalizó un complejo puro de Co(II) con ácido picolínico (piridina-2-ácido carboxílico) y se generaron sistemas dopados de Cu(II) en matrices de Zn(II) y Co(II) utilizando el mismo ligando. Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética y mediciones de EPR en muestras de polvo y monocristal para los compuestos, junto con cálculos computacionales, lo que permitió evaluar interacciones magnéticas Co(II)-Co(II) y Co(II)-Cu(II).

Resultados y Conclusiones. El objetivo de este trabajo consistió en estudiar las propiedades magnéticas de un compuesto de Co(II) puro y cómo una impureza de Cu(II), que relaja lentamente, interrumpe la interacción de intercambio Co(II)-Co(II). Los iones Co(II) tienen una configuración de alto espín y forman cadenas estructurales en las que los centros metálicos están unidos por un doble puente de hidrógeno simétrico. Las mediciones magnéticas y los cálculos computacionales junto con las mediciones de EPR demostraron que este camino químico transmite interacciones de intercambio antiferromagnéticas débiles ($J = -1.07 \text{ cm}^{-1}$). Cuando este compuesto está dopado con iones Cu(II), las cadenas estructurales de Co(II) se interrumpen por la presencia de la impureza. El experimento de EPR de monocristal realizado en el compuesto de Co(II) dopado con Cu(II) reveló la presencia de interacciones de intercambio Cu(II)-Co(II) muy débiles ($|J| = 0.0015 \text{ cm}^{-1}$). Para poder evaluar dicha interacción se utilizaron también datos extraídos de las mediciones de monocristal del mismo complejo de Zn(II) dopado con Cu(II).

El estudio confirmó que los cambios estructurales experimentados por los caminos químicos que unen los iones Co(II) cuando se dopan con una impureza de Cu(II) (pérdida de simetría del camino químico de superintercambio) son la razón principal de la drástica disminución del valor de la constante J de acoplamiento de intercambio.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

B39 - ESTUDIOS CINÉTICOS DE NUEVOS WOC DE POLIPIRIDINAS DE Ru (II)

Peyrot, Analía M., Fagalde, Florencia

INQUINOA (CONICET-UNT), Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina.

ampeyrot@fbqf.unt.edu.ar

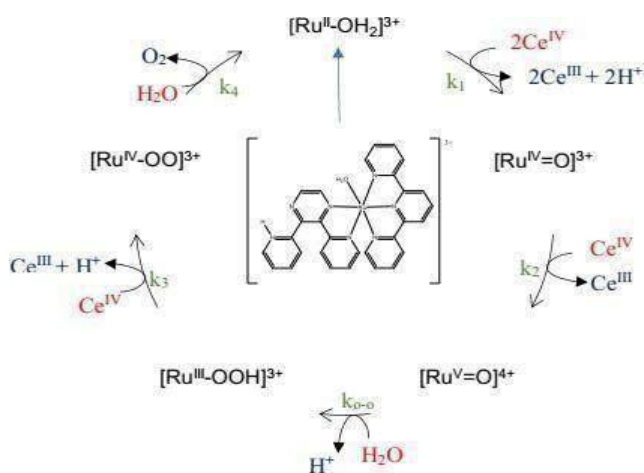
Introducción

La reacción de oxidación de agua es muy compleja desde el punto de vista mecanístico, debido a los múltiples procesos de transferencia electrónica acoplada a protones (PCET) y a la formación del enlace O-O. Como resultado este proceso es altamente energético y ocurre termodinámicamente a 1,23 V vs NHE a pH=1. Para minimizar este sobrepotencial y aumentar la velocidad de reacción se requieren, en consecuencia, catalizadores de oxidación de agua eficientes tales como los acuo-complejos de Ru (II).¹

En este trabajo, se utilizaron dos complejos, sintetizados y caracterizados previamente por el grupo, [Ru(trpy)(dpp)(OH₂)](PF₆)₂·3,5H₂O (**1**) y [Ru(tptz)(dpp)(OH₂)](PF₆)₂·4H₂O (**2**) (con trpy=2,2':6'2"-terpiridina, tptz=2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina y dpp=2,3-bis(2-piridil)pirazina). Se llevaron a cabo medidas cinéticas utilizando un equipo de stopped-flow acoplado a un espectrofotómetro UV-visible a pH=1 (HClO₄ 0,1 M) usando Ce (IV) como oxidante de sacrificio, con el fin de determinar los mecanismos y las velocidades de reacción involucrados en cada paso. También se determinó el turn over frequency (TOF) para el complejo (**1**).

Resultados

En la figura se observa el ciclo catalítico de oxidación de agua para (**1**), obteniéndose



	k_1 [M ⁻¹ s ⁻¹]	k_2 [M ⁻¹ s ⁻¹]	k_{0-o} [s ⁻¹]	k_4 [s ⁻¹]
(1)	$1,8 \times 10^3$	10,1	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$
(2)	$2,0 \times 10^3$	29,4	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-3}$

un ciclo similar para (**2**), también se muestran las respectivas constantes encontradas para ambos complejos. El valor de TOF para (**1**) es de $3,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Conclusiones

Ambos complejos catalizan la reacción de oxidación de agua. Los valores de k_1 , k_2 y k_4 para (**1**) son un orden de magnitud mayor que para el complejo [Ru(tpy)(bpm)OH₂]²⁺, mientras que k_{0o} es un orden de magnitud menor.¹ Para (**2**) los valores de k_1 tiene el mismo orden de magnitud que [Ru(tptzH)(bpy)OH₂]³⁺, k_2 es un orden de magnitud menor, mientras que k_{0o} y k_4 son un orden

de magnitud mayor. El valor de TOF para (**1**) presenta el mismo orden de magnitud que el reportado para [Ru(tpy)(bpm)OH₂]²⁺² y dos órdenes de magnitud menor que para [Ru(tpy)(bpy)OH₂]²⁺.³

Referencias

¹ Meyer, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1545-1557.

² Meyer, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16462-16463.

³ Berlinguette, C., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2202-2205.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**B40 - ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE BIS
(METILSULFONILMETIL)
SULFONA (BMSMS): $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$**

Galván J. E.,¹ Tuttolomondo M. E.,¹ Piro O. E.,² Echeverría G. A.,² Ulic S. E.^{3,4} y Ben Altabef A.¹

¹ INQUINOVA-CONICET, Fac. de Bioqca., Qca. y Farmacia, UNT, R. Argentina.

² IFLP (CONICET-CCT La Plata), Fac. de Cs. Exactas, UNLP, Calle 47 y 115, 1900 La Plata, R. Argentina.

³ CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, C. C. 962, 1900, La Plata, R. Argentina.

⁴ Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina.

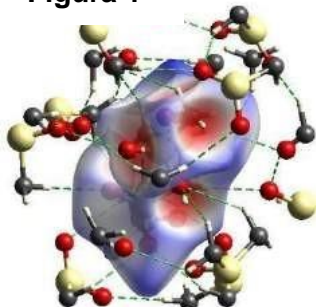
jorgegalvanqca@gmail.com

Introducción:

El interés en el estudio del bis(metilsulfonilmetil) sulfona, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$, surge como parte del estudio de la familia de sulfonas y sulfonatos.^[1]

Resultados:

Figura 1



El BMSMS fue sintetizado a partir del Cloruro de Metansulfonilo^[1] y su estructura en sólido se determinó por difracción de rayos-X (DRX). Se midieron los espectros de infrarrojo y Raman del compuesto y la identificación de los modos fundamentales de vibración se realizó por comparación con moléculas relacionadas^[2] y con la asistencia de los cálculos teóricos (B3LYP/6-311G(3df)). Se analizaron las contribuciones de las interacciones intermoleculares en el cristal a través del estudio de la superficie de Hirshfeld (**Figura 1**) y de las energías de interacción donante → aceptor mediante la

aproximación de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO).

Conclusiones: Todos los grupos CH_3 y CH_2 de la molécula presentan enlace hidrógeno intramolecular, siendo el enlace C(3)-H---O(12) el que presenta un mejor solapamiento por su menor distancia y un levemente mejor ángulo entre los átomos involucrados. Los diversos enlaces C-S presentes presentan una distancia de enlace diferentes según la posición, así se observa que la menor distancia se encuentra para el enlace C(1)-S, que corresponde al átomo de carbono del grupo metilo.

La deslocalización de los pares libres de los átomos de oxígeno de los grupos sulfona SO_2 unidos a los grupos metilo LP ($\zeta\text{O} \rightarrow \zeta^*\text{C-S}$) es de $\sim 38,55 \text{ kJ mol}^{-1}$, mientras que hacia el CH_2 vecino es mayor ($\sim 45,6 \text{ kJ mol}^{-1}$), esto se refleja en un aumento en la población del orbital antienlazante del C-S (CH_2) y una mayor distancia de enlace. Vibracionalmente se refleja en que la banda del estiramiento del enlace $\text{CH}_3\text{-S}$ (756 cm^{-1}) aparece a mayores frecuencias que la del S-CH_2 (657 cm^{-1}).^[2]

Referencias

1. Hargittai M., Vajda E., Nielsen C. J., Klæboe P., Seip R., Brunvoll J., Acta Chem. Scandinavica A, 37, 341, 1983.
2. Defonsi Lestard M. E., Ramos L. A., Tuttolomondo M. E., Ulic S. E., Ben Altabef A., Spectrochim. Acta Part A, 96, 332–339, 2012.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

B41 - INTERACCIÓN DE TRIFLUOROETIL (METILSULFONILO) DE METANSULFONATO (TFMSMS) CON DIPALMITOILFOFATIDILCOLINA (DPPC)

Galván, Jorge E.^{1,2}, Díaz, Sonia² Tuttolomondo, María Eugenia^{1,2} y Ben Altabef A^{1,2}.

^{1,2}INQUINOA-CONICET, Facultad de Bioqca., Qca. y Farmacia, UNT, R. Argentina.
jorgegalvanqca@gmail.com

Introducción:

El trifluoroetil (metilsulfonil) de metansulfonato, TFMSMS, inhibe el crecimiento de bacterias y debido a que presenta esta propiedad biológica se estudió su interacción con liposomas de dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC). Los lípidos lejos de cumplir un rol pasivo en las células tienen importantes funciones. La estructura del agua en la superficie de las membranas lipídicas tiene un papel crucial en el reconocimiento específico de receptores unidos a la membrana y en el transporte de sustancias transmembrana [1]. Las interacciones se estudiaron con vesículas multilamelares (liposomas) de dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC), en estados gel (30 °C) y líquido cristalino (50 °C), realizando estudios experimentales mediante espectroscopias FTIR y Raman.

Resultados:

La temperatura de transición de fase T_m del complejo TFMSMS:DPPC cambió levemente hacia menores valores con respecto al lípido puro, estabilizando la fase líquida cristalina.

Se observó un paulatino ascenso en el número de confórmeros *gauche* a medida que aumenta la concentración de TFMSMS, así las cadenas hidrocarbonadas tendrían mayor libertad de movimiento.

Se reportó un desplazamiento de moléculas de agua estructurada con posterior formación de enlaces de hidrógeno en estado gel y un efecto más atenuado en el estado líquido cristalino, con ambas poblaciones enlazada y no enlazada del grupo carbonilo, aumentando el porcentaje de la población enlazada en la región de interfásial

En la región hidrófila del lípido, los cambios observados en la cabeza polar, pueden entenderse como reemplazo de moléculas de agua en la capa de hidratación, específicamente en el grupo PO_2^- y posterior formación de enlaces de hidrógeno con el grupo sulfonato del TFMSMS.

Conclusiones:

Se puede inferir que la adición de TFMSMS altera la fluidez de la membrana lipídica. Las interacciones de TFMSMS:DPPC ocurren en el nivel de la cabeza polar. Este comportamiento explicaría que las moléculas de TFMSMS afectan indirectamente a la región hidrófoba, ya que actuarían como pequeños espaciadores del grupo cabeza polar del fosfolípido.

Referencia bibliográfica:

1 Bagatolli L. A., Ipsen J. H., Simonsen A. C., Mouritsen O. G., *Progress in Lipid Research*, 49(4), 378-389, 2010



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

B42 - MATERIALES HÍBRIDOS HETEROMETÁLICOS BASADOS EN URANILO Y METALES DE TRANSICIÓN: ESTRUCTURAS, TOPOLOGÍA Y PROPIEDADES DE FOTOLUMINISCENCIA EN ESTADO SÓLIDO

Gomez Germán,^{1*} Ridenour James A.,² Byrne Nicole² and Cahill Christopher².

1 Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Almirante Brown, 1455 (5700). Area de Química General e Inorgánica -Dr. G. F. Puelles, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Chacabuco y Pedernera, Universidad Nacional de San Luis, 5700 San Luis, Argentina. E-mail: gegomez@unsl.edu.ar

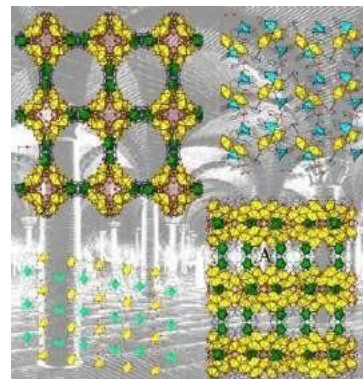
2 Department of Chemistry, The George Washington University, Science and Engineering Hall, 800 22nd Street, NW, Washington, D.C. 20052, United States.

El interés en torno a los materiales híbridos tales como los polímeros de coordinación (PCs) y/o redes metal-orgánicas (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) han sido el foco de investigaciones para la obtención de nuevos materiales con potenciales propiedades en la adsorción de gases,¹ luminiscencia² y catálisis.³ El estudio de PCs basados en uranilo ($[\text{UO}_2]^{2+}$) han recibido especial atención por la posibilidad de generar nuevas arquitecturas cristalinas (y topologías) con propiedades espectroscópicas únicas.⁴

En este sentido, se sintetizaron seis materiales híbridos empleando los ligandos ácido 2,2'-bipyridina-3,3'-dicarboxílico (H_2L) y 2,2':6',2''-terpiridina (TPY). Estos

compuestos fueron clasificados como complejos moleculares (conectividad I^0O^0), $[(\text{UO}_2)(\text{L})(\text{TPY})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{M}(\text{TPY})_2(\text{UO}_2)(\text{L})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M=Ni y Cu para **2** y **3**), o como MOFs 3D (I^0O^3), $[\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_2(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)(\text{L})_3(\text{TPY})_2] \cdot (2\text{-iPr}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{Zn}_2(\text{UO}_2)_2(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{L})_3(\text{TPY})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**5**), y $\text{Na}[\text{Ni}(\text{UO}_2)_3(\text{OH})(\text{O})(\text{L})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**6**).

Además, se presentará una discusión acerca de la influencia de la incorporación de los metales -dl y las condiciones de síntesis en la formación de los materiales presentados. La estructura del compuesto **6** es de particular interés debido a la formación de canales 1D de diámetro de 19.6 Å, como así también la de presentar una nueva red denominada **geg1** nona-conectada 3,3,3,3,3,3,4,5. Se realizaron experimentos de fotoluminiscencia cuyas emisiones y tiempos de vida fueron consistentes con las características estructurales de los compuestos analizados.



Referencias

- 1) N. L. Rosi, et. al., *Science*, **2003**, 300, 1127. 2) J. Heine, et. al., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 9232. 3) (a) J. -L. Wang, et. al., *ACS Catal.*, **2012**, 2, 2630; (b) A. Corma, et. al., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4606. 4) (a) J. Su et. al., *Struct. Bonding*, **2015**, 163, 265; (b) M. B. Andrews et. al., *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 1121; (c) T. Loiseau, et. al., *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 266, 69; (d) W. Yang, T. G. Parker and Z. M. Sun, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 303, 8; (e) P. Thuéry, et. al., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 13660.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C2 - METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs) COMO POTENCIALES CAPAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES (ETL) PARA CELDAS SOLARES DE PEROVSKITA (PSC)

Victoria Alejandra Gómez Andrade¹, Walter O. Herrera², Federico Redondo³,
María Dolores Perez² y Federico Roncaroli^{1,*}

¹ Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes (CNEA), Avenida General Paz 1499, (1650) San Martín, Argentina.

² Departamento Energía Solar, Centro Atómico Constituyentes, CNEA. Av. General Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

^{1y2} Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN); Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), (1425) Buenos Aires, Argentina.

³ Departamento de Química Inorgánica Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, (1428) Ciudad

Universitaria, Argentina

*roncaroli@cnea.gov.ar

En los últimos años las PSC han generado un gran interés en la comunidad científica debido a sus elevadas eficiencias de fotoconversión eléctrica y a sus bajos costos de procesamiento y materias primas [1-4]. Uno de los retos del desarrollo de estos dispositivos está relacionado con el diseño de las capas transportadoras de carga (CTL), las cuales son determinantes en el desempeño de la celda.

Por otra parte, los (MOFs) son polímeros de coordinación porosos y cristalinos en los cuales la conexión entre los centros metálicos se da mediante ligandos orgánicos de diversa naturaleza, se han utilizado ampliamente para catálisis, almacenamiento, separación de gases, *drug delivery*, etc. Los MOFs son candidatos atractivos para ser usados en las CTL debido a que son materiales altamente ordenados. Además pueden ser empleados tanto como capa transportadora de huecos (HTL) o como capa transportadora de electrones (ETL) debido a la posibilidad de ajustar los niveles energéticos y el *band gap* mediante simple modificación de los metales o ligandos [5].

En este trabajo se reporta el uso del NH₂-MIL-125 (Ti) y NH₂-Mil-101 (Fe) como ETL en celdas solares de perovskita (CH₃NH₃PbI₃, MAPI). La fabricación de los dispositivos se llevó a cabo depositando los materiales por *spin coating* y epitaxia líquida, lo que permite una fabricación rápida y homogénea de cada una de las capas que conforman al mismo. Los diferentes materiales que forman parte de la celda se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopia UV-VIS y AFM con lo cual se pudieron evaluar las características morfológicas y ópticas de las capas. Asimismo, se evaluó la eficiencia del dispositivo por medio de curvas I-V bajo iluminación estándar AM1.5. Las celdas de estructura FTO/MOF/MAPI/Spiro-ometad/Au, fueron fabricadas bajo condiciones ambientales, controlando la humedad dentro de la cámara de *spin coating* obteniendo eficiencias de 3.6%.

Referencias

- [1] W. Sun, *Nanoscale*, 8, (2016) 10806-10813.
- [2] Peng G. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 7, (2016) 851-866.
- [3] Zhengguo X. *Nature Photonics*, 11, (2017) 108-115.
- [4] Feijiu W. *Journal of Physical Chemistry C*, 121, (2017) 1562-1568.
- [5] Ryu, UnJin, et al. *ACS nano* 12.5 (2018) 4968-4975.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C3 - MEMBRANAS SUPERHIDROFÓBICAS PARA SEPARACIÓN DE AGUA-HIDROCARBUROS

Sosa, Mariana D.^{1,2}, Lombardo, Gabriel³, Rojas, Graciela³,
D'Accorso, Norma B.^{4,5} y Negri, R. Martín^{1,2}

1. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Argentina.
2. CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
3. YPF Tecnología (Y-TEC)
4. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica, Buenos Aires, Argentina.
5. CONICET- Universidad de Buenos Aires. Centro de Investigaciones en Hidratos de Carbono (CIHIDECAR). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
marianasosa@qi.fcen.uba.ar

Introducción Las superficies superhidrofóbicas son aquellas caracterizadas por presentar ángulos de contacto de agua superiores a 150° y ángulos de deslizamientos menores a 5° . Para esto es necesario combinar una morfología superficial rugosa en la micro-nanoescala con materiales de baja tensión interfacial agua/material [1]. La preparación de este tipo de superficies es relevante para aplicaciones como materiales anticorrosivos, membranas con aplicación en industria del petróleo, remediación de aguas contaminadas con petróleo o derivados, entre otras. El objetivo del trabajo fue preparar membranas superhidrofóbicas que posean resistencia química frente al agua dura con aplicación en remediación de agua contaminada con material orgánico.

Resultados Se utilizaron mallas metálicas con poros micrométricos como sustratos y se las recubrió con un material compuesto por fluoruro de polivinilideno (PVDF), polidimetil siloxano (PDMS) y nanopartículas de SiO_2 comerciales. Como resultado se obtuvieron superficies superhidrofóbicas que mantienen la propiedad y no se degradan en presencia de agua dura (con altas concentraciones de iones calcio y magnesio). Con dichas



membranas fue posible separar hidrocarburos dispersos en agua (hexano, tolueno, etc.). La caracterización de las membranas preparadas dio cuenta de la importancia de la composición y la morfología superficial para la obtención de las propiedades buscadas: resistencia química y superhidrofobicidad. La figura muestra una gota de agua y una gota de petróleo depositadas sobre la membrana, donde se puede observar el comportamiento diferencial de la superficie ante cada una de las sustancias.

Conclusiones Se prepararon membranas superhidrofóbicas capaces de separar hidrocarburos de agua, presentando estabilidad en presencia de aguas duras.

Referencias

- [1] Superhydrophobic Brass and Bronze Meshes based on Electrochemical and Chemical Self-Assembly of Stearate. M.D.Sosa, G.Lombardo, G.Rojas, M.E.Onetto, R.M.Negri, N.B.D'Accorso. Applied Surface Science (2019), 465, 116-124.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C4 - NANOCOMPUESTOS Ag/C OBTENIDOS POR ABLACIÓN LÁSER DE PULSOS ULTRACORTOS CON APLICACIÓN CATALÍTICA

Arce Valeria B.^{1,2}, Scaffardi Lucía B.¹ y Schinca Daniel C.^{1,3}

¹ Centro de Investigaciones Ópticas (CIOP), (CONICET La Plata - CIC - UNLP), CC 3, 1897 Gonnet, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Calle 47 y 115, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

³ Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, UNLP, Calle 115 y 49, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*correo electrónico: varce@ciop.unlp.edu.ar

Las nanopartículas metálicas han sido objeto de intensa investigación durante los últimos años debido a su posible uso en catálisis [1,2]. Una reacción modelo adecuada para este propósito debe estar bien definida y el grado de conversión se debe controlar fácilmente mediante una técnica simple y rápida.

En este trabajo se presenta la preparación de nanocompositos de Ag y carbono en un solo paso mediante ablación láser de pulsos ultracortos. Se utilizó un láser de Ti:Za de 120 fs de duración y una longitud de onda centrada en 800 nm, enfocado sobre un disco de plata [3] sumergido en DMSO. La energía del pulso láser utilizada fue de 500 μ J.

Los nuevos materiales fueron caracterizados por Espectroscopía de Absorción Óptica (OAS), plasma de acoplamiento inductivo (ICP), Espectroscopía Micro-Raman (MRE) y Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM). Las imágenes de los nanocompositos obtenidas por HRTEM muestran una capa de carbono amorfo rodeando las AgNps, característica que ha sido confirmada independientemente mediante MRE.

Se ha estudiado la potencial aplicación de los nanocompositos preparados por ablación láser como catalizadores de reacciones químicas. Se ha elegido la reducción de 4-nitrofenol (4-NP) a 4-aminofenol (4-AP) como sistema modelo para evaluar la actividad catalítica de los nanocompositos, ya que la reducción de 4-NP por NaBH₄ es termodinámicamente factible pero está cinéticamente restringido en ausencia de un catalizador [4].

Se ha realizado el seguimiento de la reacción de reducción de 4-NP mediante el monitoreo de los cambios de absorbancia en función del tiempo. Se observa que la intensidad del pico de absorción característico del 4-NP disminuye mientras que aparece un nuevo pico de absorción, que corresponde al 4-AP. El pico de absorción del 4-NP se reduce por completo luego de 19 min de reacción.

Referencias

- 1) Hashmi, A. S.; Hutchlings, G. J. *Angew., Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7896–7936.
- 2) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 12663–12676.
- 3) Arce, V. B. et al., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 10501–10513.
- 4) Murugadoss, A.; Chattopadhyay, A., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 1265–11271.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C5 - DEGRADACION FOTOCATALITICA DE NARANJA DE METILO EN UN REACTOR SOLAR DE CASCADA

Zizzias, J.H.¹, Posetto D.², Carbonari, G.², Zizzias¹, J.I., Pontin M.¹, Natera J.², Franco J.³, Massad W.²

¹Facultad de Ingeniería. ²Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta 36 Km. 601. 5800 Río cuarto

³INENCO (UNSa – CONICET), Av. Bolivia 5150, Salta, e-mail jzizzias@ing.unrc.edu.ar

Los tintes, presentes en efluentes aún en pequeñas cantidades, pueden provocar la aparición de color. Sin embargo, en un nivel de importancia mayor que el impacto visual está la preocupación sobre la posible contaminación. Los químicos pertenecientes al grupo azo representan el 70% de la producción mundial de tintes y con frecuencia evolucionan térmicamente a aminas aromáticas, de conocido efecto cancerígeno.

Los *Procesos de Oxidación Avanzada*, en especial la *fotocatálisis heterogénea* han generado una atención creciente en los últimos años como una alternativa interesante a las tecnologías convencionales. La gran variedad de contaminantes que pueden ser eliminados, sumado a la posibilidad de utilizar la fotoirradiación solar, hacen de la fotocatalisis heterogénea una técnica de gran potencial para un futuro sostenible. Este trabajo presenta resultados de los primeros ensayos obtenidos en el estudio sobre tratamiento de aguas contaminadas con el azo-colorante Naranja de Metilo, mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y utilizando un reactor solar *en cascada*. En la figura 1,a), se muestra el reactor constituido por un deposito inferior, otro superior, 3 escalones de vidrio y una bomba que permite la recirculación del fluido.

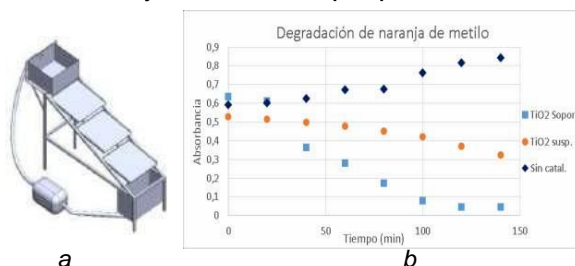


Figura 1: a) Reactor en una vista isométrica. b) Degradación del Naranja de Metilo sin catalizador y con el catalizador en forma de suspensión y soportado.

Se realizaron estudios de laboratorio a fin de seleccionar el catalizador y determinar la concentración óptima del mismo. Se efectuaron experiencias de fotoirradiación que consistieron en 3 ensayos: (I) Con agua contaminada con colorante, (II) la anterior con TiO₂ en suspensión y (III) la primera con TiO₂ soportado (catalizador soportado sobre vidrio a modo de película). Todos realizados bajo irradiación solar. Los resultados se presentan en la figura 1,b). En el primero no se observa degradación del colorante, aunque sí un incremento en su concentración debido a la evaporación. En el segundo ensayo se logra una degradación del 15% en 140 minutos de fotoexposición. Finalmente, con el TiO₂ soportado la degradación fue del 50% en el mismo periodo. Estos resultados, aunque de carácter preliminar, se presentan como altamente promisorios para la fotodegradación sustentable de azo-contaminantes.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C6 - CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE MEMBRANA DE BIOCARBÓN PARA DISPOSITIVOS DE SEPARACIÓN DE IONES

Trejo Gonzalez, José¹; Iglesias, Gabriela¹; Montes, Paula¹; Trujillo, Matias²; Madrid, Rossana²; E., Avila Adolfo M.^{1*}

¹INQUINOA, Universidad Nacional de Tucumán, CONICET, DIPyGI-FACET-UNT.

²Departamento de Bioingeniería, Universidad Nacional de Tucumán, Av. Independencia 1800, C.P. 4000 San Miguel de Tucumán, Argentina.

*aavila@herrera.unt.edu.ar

Introducción. El biocarbón obtenido de biomasa es un material que puede servir como precursor para crear nuevos agentes de separación y dispositivos para la purificación de gases, tratamiento de agua y otras aplicaciones.

Resultados. Se utilizaron membranas de biocarbón derivadas de residuos agrícolas de la cosecha de caña como medio poroso para estudiar el fenómeno de separación por electrodiálisis de shock. Para ello, se utilizó una celda electroquímica a medida (Fig 1). Se realizaron voltamperometrías cíclicas comparativas utilizando la celda en modo continuo (Flujo) con una solución de KCl 0,1 mM a temperatura ambiente. La diferencia en los perfiles voltamperométricos (Fig 2) demuestra cómo la presencia del material poroso modifica la extensión de la zona de meseta relacionada con la densidad de corriente limitada por difusión de electrolitos al electrodo [1], lo cual permite realizar pruebas de electrodiálisis de shock con este tipo de materiales porosos.

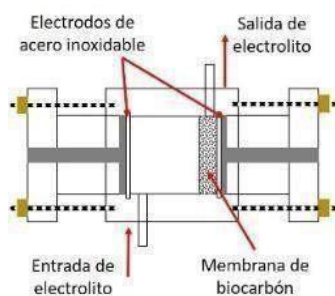


Fig 1. Celda electroquímica diseñada para trabajar en condiciones de flujo continuo.

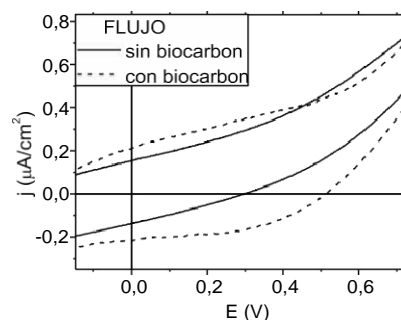


Fig 2. Perfiles voltamperométricos obtenidos con y sin biocarbón.

Conclusión. Con un diseño de ingeniería adecuado y optimizando la morfología de la membrana, este material carbonoso resulta de interés para el desarrollo de nuevas tecnologías de separación con menor impacto energético.

Referencia. [1] *Langmuir* (2013), 29, 16167–16177



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

C7 - PARBOLIZACIÓN DEL ARROZ: EFECTOS SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE DERIVADOS LIOFILIZADOS

Bruguezi César¹, Báez Germán^{1,2}, Berino Romina¹, Moro Andrea¹, Ballerini Griselda¹, Verdini Roxana^{1,3}, Busti Pablo¹ y Delorenzi Néstor¹.

¹Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, 2000 Rosario, Santa Fe, Argentina. ²CCT Rosario CONICET, Ocampo y Esmeralda, Rosario, Santa Fe, Argentina. ³IQUIR CONICET, Suipacha 570, Rosario, Santa Fe, Argentina.
ndeloren@fbioyf.unr.edu.ar

El parbolizado es un proceso hidrotérmico que modifica las características físicoquímicas y facilita la cocción de los granos de arroz, aunque modifica las características organolépticas. Afecta la estructura de los gránulos de almidón, que gelatinizan pasando de la forma cristalina a la amorfa, efecto que provoca una estructura más compacta del endosperma. Además, produce un ligero pardeamiento debido a reacciones de Maillard ocurridas durante el procesamiento industrial. El objetivo del presente trabajo fue estudiar características físicoquímicas de liofilizados de arroz largo fino (LF) y arroz largo fino parbolizado (LFP) con el fin de ser potencialmente aplicados como ingredientes en preparaciones alimentarias liofilizadas. Se utilizaron productos comerciales marca Knorr®: -Largo fino y -Doradol (largo fino parbolizado). Las muestras fueron hervidas durante 15 minutos, congeladas a -40 °C y posteriormente liofilizadas (liofilizador de mesada Liotop L101, Brasil). Los parámetros fueron: temperatura: 25 °C, presión: 50 µmHg, ciclo de 24 horas. Se determinaron: tamaño de partícula por análisis digital (Image J), color (CIELAB), tiempo de rehidratación de los liofilizados secos y propiedades texturométricas (texturómetro Mecmesin Multitest 2.5-d) realizadas sobre las muestras liofilizadas rehidratadas.

Muestra	Tamaño Diámetro mayor (mm)	Color			Texturometría			
		L*	a*	b*	Dureza (N)	Adhesividad (N.s)	Cohesividad	Gomosidad (N)
LF	ND	89,2	1,0	9,3	9 ± 1	5 ± 1	0,14 ± 0,04	1,29 ± 0,05
LFP	0,887 ± 0,054	87,4	2,7	20,6	31 ± 7	18 ± 3	0,22 ± 0,08	6,81 ± 0,28

ND: No Determinado

La elevada presencia de almidón en la suspensión acuosa previa a la liofilización provocó un agregado masivo de granos partidos de LF, impidiendo la medida del tamaño individual. La tabla muestra que la liofilización disminuye el pardeamiento comparado con la muestra comercial (L*:71,2, a*: 8,9 y b*: 29,5). La rehidratación de LF y LFP fue instantánea debido al aumento de porosidad causado por la liofilización. Los parámetros texturométricos de LFP son mayores que los de LF, aunque su perfil es compatible con una buena masticación. Estos resultados permiten seleccionar a LFP como ingrediente para ser incorporado en preparaciones de productos comestibles liofilizados (granos enteros, color nacarado y buena masticación).



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C8 - CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPLEJOS HIDROSOLUBLES VITAMINA D3/BETA-LACTOGLOBULINA Y MECANISMOS DE FORMACIÓN: EFECTO DE VARIACIONES DE PH, CONCENTRACIÓN DE VITAMINA Y DE PROTEÍNA.

Berino, Romina¹, Germán Báez^{1,2}, Griselda Ballerini^{1,3}, Emilce Llopart¹, Pablo Busti¹, Néstor Delorenzi¹, Andrea Moro¹

¹ Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, Suipacha 531, Rosario, Argentina. ² CCT Rosario CONICET, Ocampo y Esmeralda, Rosario, Argentina. ³ Universidad Tecnológica Nacional, Estanislao Zeballos 1341, Rosario, Argentina. amor@fbioyf.unr.edu.ar

La proteína láctea beta-lactoglobulina (bLG) puede transportar vitaminas liposolubles, captándolas tanto en su cáliz hidrofóbico como en áreas hidrofóbicas superficiales, formando nanocomplejos hidrosolubles. Se estudió la interacción de la vitamina D3 (vitD3) con la bLG a través de turbidimetría; tamaño de partícula, por dispersión dinámica de la luz (DLS) y potencial Z (ξ), por microelectroforesis. Se cubrió un rango de concentraciones de vitD3 ([vitD3]) hasta 500 μM , superior al referido en la bibliografía; a distintas [bLG] (20 μM ; 40 μM ; 100 μM) y distintos pH (2,0; 5,2; 7,0), siendo pH 5,2 el punto isoeléctrico de la bLG. A fin de cuantificar la unión de la vitD3 a la bLG, se definió un parámetro estimador (BP). Para todos los sistemas, en presencia de bLG, disminuyó la turbidez de la suspensión de vitD3, confirmando la interacción vitD3-bLG para dar complejos hidrosolubles. Tanto cualitativamente como por cálculo de los BP, se observó que la mayor interacción se dio a pH 2,0 y la menor, a pH 5,2; sugiriendo que la carga de la proteína podría favorecer la captación de vitD3; aumentó con la [bLG] y también con la [vitD3], registrándose a altas [vitD3] proporciones de captación de vitamina muy superiores a las referidas en la bibliografía. Los mecanismos involucrados podrían ser un fenómeno de cooperatividad positiva, con exposición de nuevos sitios hidrofóbicos; o bien, un fenómeno de apilamiento de vitD3 sobre la superficie proteica. La DLS mostró, en todos los casos, tamaños mayores a 100 nm para las nanopartículas de vitD3. A pH 2,0 y 5,2, el tamaño aumentó con la [vitD3] y disminuyó en presencia de bLG, para todas las [bLG] ensayadas, lo que podría sugerir para esos pHs un fenómeno de adsorción de la proteína sobre la nanopartícula de vitamina, con disminución de tensión superficial y consecuente reducción del tamaño. En tanto, a pH 7,0, el tamaño de las nanopartículas fue relativamente constante para todas las [bLG] y [vitD3]; indicando que sucesivos agregados de vitamina irían a formar parte del complejo hidrosoluble y no a aumentar el tamaño de las nanopartículas de vitD3 preexistentes. Así, a este pH se daría un mecanismo diferente al de los pH inferiores ensayados, en el que la unión de la vitD3 a la bLG no se daría como dos etapas consecutivas (inicial agregación de la vitamina en nanopartículas y posterior extracción desde ellas por la proteína), sino como dos procesos simultáneos e independientes: formación de nanopartículas de vitamina y formación de los complejos hidrosolubles vitD3-bLG. Las experiencias de microelectroforesis arrojaron valores positivos de ξ para vitD3-bLG a pH 2,0 y negativos, a los pH superiores. A pH 7,0 variaciones en [bLG] o [vitD3] no produjeron cambios estadísticamente significativos en ξ . Dada la alta captación de vitD3 verificada y pasible de ser mejorada con el pH, la bLG resulta una proteína altamente efectiva para transportar vitD3 y útil para una eventual incorporación de esta vitamina a alimentos.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C9 - ELECTROCATALIZADORES DE NANOCRISTALITAS FACETADAS DE PLATINO

Ramos Silvina¹, Andreasen Gustavo^{2,3}, Ares Alicia¹ y Triaca Walter³.

¹ Instituto de Materiales de Misiones, CONICET-Universidad Nacional de Misiones, Félix de Azara 1552, CP 3300, Posadas, Misiones, Argentina.

² Comisión de Investigaciones Científicas, Calle 526 e/ 10 y 11, CP 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

³ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET, Diagonal 113 y 64, CP 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
silvina.amos@fceqyn.unam.edu.ar

Introducción: Las celdas de combustible (CC) de H_2/O_2 requieren la utilización de electrocatalizadores eficientes a fin de acelerar y favorecer las reacciones involucradas en los procesos de conversión de energía, en particular, la reacción de electrorreducción de oxígeno (RRO), que debido a su cinética lenta representa una de las principales limitaciones en CC de H_2/O_2 . Se conoce que el Pt es uno de los electrocatalizadores más efectivos y su actividad catalítica depende, entre otros factores, de su morfología, siendo favorecida sobre superficies de Pt tipo-(111)¹. En este trabajo se describe el desarrollo de nanocristalitas de Pt con orientación cristalográfica preferencial (ocp) tipo-(111) y se evalúa el efecto de la variación de uno de los parámetros operacionales, el potencial superior (E_s) de la perturbación eléctrica aplicada, sobre la cantidad de nanocristalitas de Pt y su ocp.

Resultados: Los electrocatalizadores de Pt se obtuvieron mediante una técnica de electrodeposición que consiste en la aplicación de una perturbación de onda cuadrada simétrica de alta frecuencia sobre sustratos conductores, inmersos en solución de H_2PtCl_6 a 20°C, lo que favorece el desarrollo de nanocristalitas facetadas con ocp tipo-(111). Se trabajó con tiempos de electrodeposición de 5 min, manteniendo fijo el potencial inferior (E_i) en -0,2 V y variando E_s entre 1,20 V y 1,38 V. Por integración del área bajo los picos de electroreducción de hidrógeno de los voltamperogramas en H_2SO_4 0,5 M, se calculó la carga de electroreducción de hidrógeno asociada a los electrodepositos de Pt, observándose que disminuye con el aumento de E_s . Para $E_s=1,2$ V se obtiene la mayor contribución de la corriente asociada a los átomos de hidrógeno débilmente adsorbidos, asemejando la respuesta voltamperométrica de superficies escalonadas con una alta proporción de facetas (111). La cantidad de Pt electrodepositado en los hemiciclos catódicos se midió utilizando una técnica espectrofotométrica².

Conclusiones: Se obtuvieron nanocristalitas de Pt facetadas con predominio de la ocp tipo-(111), uniformemente distribuidas sobre soportes conductores. Los resultados indican que la cantidad de Pt disuelto en los hemiciclos anódicos durante la aplicación de la perturbación eléctrica aumenta con E_s , tal como cabe esperar bajo condiciones de control activado del proceso de electrodisolución.

Referencias

¹ Zubimendi, J., et al. *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, N° 10, 1305-1314.

² Balcerzak, M., et al. *Talanta*, **1999**, 48, 39-47.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C10 - ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CEROVALENTE PARA REMOCIÓN *IN SITU* DE CONTAMINANTES INORGÁNICOS

Crespi Julieta^{1,2,3}, Calzoni Ignacio³, Senn Alejandro² y Quici Natalia^{2,3}.

¹Instituto Sabato, CNEA, UNSAM. ²Gerencia Química, CNEA, CONICET.

³Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Buenos Aires, UTN.

Av. Gral. Paz 1499, 1650 San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

julicrespi@gmail.com

En los últimos años, el empleo de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) ha demostrado ser una tecnología útil para la remediación de aguas contaminadas. Estas nanopartículas (NPs) pueden remover, mediante adsorción en su superficie o a través de reacciones redox, diversos contaminantes, transformándolos en especies en solución menos tóxicas o más fácilmente eliminables. En tratamientos *in situ* de aguas subsuperficiales, las NPs en suspensión (también llamados nanofluidos, NFs) se inyectan en pozos, permitiendo la remediación tanto del agua como del suelo. El problema principal que presenta esta aplicación es la tendencia de las NPs a aglomerarse, lo que dificulta la inyección y posterior transporte. En este sentido, el empleo de diversos polielectrolitos como recubrimiento es una solución útil para estabilizar las NPs y mejorar su transporte en medios porosos.

En este trabajo, se estudió la estabilización de dos nZVI comerciales, NANOFER 25 (N25) y NANOFER STAR (NSTAR). Se prepararon NFs con $[\text{Fe}(\text{total})] = 1 \text{ g L}^{-1}$ en presencia de carboximetilcelulosa (CMC, 10 g L^{-1}) o goma xántica (GX, 5 g L^{-1}). En primer lugar, para verificar su estabilización se comparó su velocidad de sedimentación con la de las suspensiones de NPs libres. Para esto, se tomaron fotografías a tiempos periódicos, y fueron analizadas empleando el *software* ImageJ. Se encontró que ambos polielectrolitos estabilizaron exitosamente las NPs, siendo los NFs con GX los más estables, ya que no presentaron sedimentación visible durante más de 10 días, mientras que los NFs con CMC mostraron una sedimentación del 75% de las NPs en los primeros 3 días. En segundo lugar, se emplearon columnas rellenas con arena para evaluar la movilidad de los NFs. La concentración de NPs a la salida de la columna se determinó mediante la medición de la turbidez de la suspensión. Se observó baja movilidad para ambas NPs libres, que quedaron retenidas en la columna, mientras que con los NFs estabilizados se obtuvieron altas concentraciones de NPs a la salida. La movilidad de las NPs fue mayor con GX que con CMC: 70% vs. 40% de la concentración de entrada para los materiales de N25, 100% vs. 80% para los de NSTAR, respectivamente. Luego de los experimentos, las columnas se lavaron con agua, observándose una elución casi nula de las NPs libres retenidas, y una elución completa en el caso de los NFs estabilizados. Finalmente, se evaluó la reactividad de los NFs preparados en experimentos de remoción de Cr(VI) en *batch* ($[\text{Cr}(\text{VI})]_0 = 300 \mu\text{M}$, $\text{pH}_0 = 3$). En todos los casos, se obtuvieron remociones mayores al 35% en 30 minutos de experimento en comparación con 100% de remoción con NPs libres.

En conclusión, tanto la GX como la CMC permiten estabilizar las NPs eficientemente, mejorando su movilidad en medios porosos y conduciendo a NFs reactivos para la remoción de Cr(VI).



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C11 – POLARIZACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE IONES A TRAVÉS DE MEMBRANA DE CARBÓN DERIVADO DE BIOMASA

Montes, Paula¹, Iglesias, Gabriela¹, Trejo González, José¹, Trujillo, Matias², Madrid, Rossana, E.², Avila, Adolfo M.^{1*}

¹INQUINOA, Universidad Nacional de Tucumán, CONICET, DIPyGI-FACET-UNT.

²Departamento de Bioingeniería, Universidad Nacional de Tucumán, Av. Independencia 1800, C.P. 4000 San Miguel de Tucumán, Argentina.

*aavila@herrera.unt.edu.ar

Introducción: La disponibilidad de biomasa asociada con los residuos de la agroindustria ofrece enormes oportunidades para nuevas aplicaciones de bioproductos para procesos sustentables. En este trabajo utilizamos biocarbón derivado de residuos de biomasa como fase porosa para estudiar el fenómeno de polarización de concentración de iones.

Desarrollo: Para llevar a cabo el estudio de este fenómeno, se utilizó una celda electrolítica fabricada en laboratorio para el flujo continuo de electrolitos la cual incluye dos electrodos de acero inoxidable (Fig. 1^a). El sistema experimental permite monitorear la conductividad de la solución de KCl (1×10^{-4} M) a la salida de la celda en función del tiempo. Al aplicar potencial eléctrico, se observó la disminución de la conductividad de la solución de salida (obtenida en la interfase biocarbón-electrodo) respecto al valor de conductividad de alimentación (Fig. 1). La conductividad vuelve a su valor normal tan pronto como el potencial eléctrico aplicado es nulo (Fig. 2).

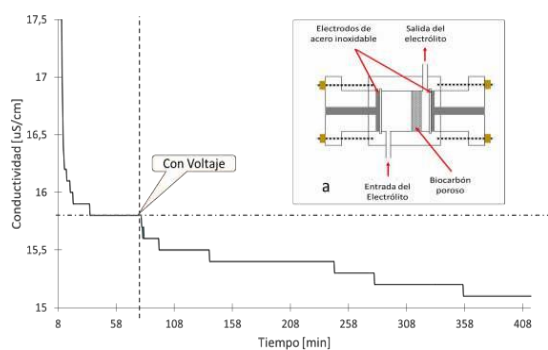


Figura 1. Disminución de la conductividad al aplicar potencial eléctrico (0.2 V). **a.** Celda experimental.

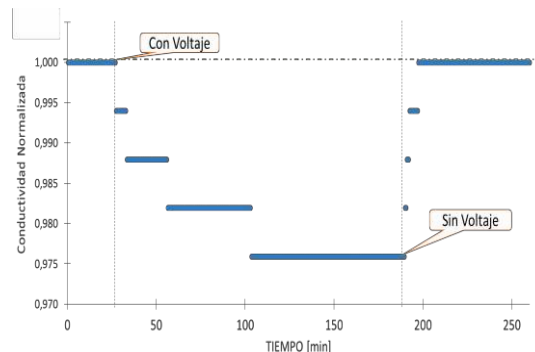


Figura 2. Respuesta reversible del proceso con el potencial eléctrico.

Conclusiones: Se comprobó la disminución de la conductividad al aplicar un voltaje constante a la celda, lo cual indica la presencia de polarización de la concentración de iones a través del biocarbón. Se demostró la reversibilidad del efecto del potencial eléctrico sobre la conductividad.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**C12 – ELECTRODOS BASADOS EN ALUMINA NANOPOROSA CON
APLICACIONES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE Y SENSORES DE GASES**

Tosello Rocío T. ¹, Fernández José L.¹

Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL) y Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE, FIQ-UNL). Santiago del Estero 2829 (3000) Santa Fe (Santa Fe) Argentina.
jlfernan@fiq.unl.edu.ar

Introducción: Los procesos electroquímicos que emplean como reactivos gases disueltos, como por ejemplo las celdas de combustible (FCs) y los sensores de gases (SGs), están fuertemente condicionados por la solubilidad y el transporte de masa del gas en el medio electrolítico. En el caso de las FCs, un transporte ineficiente afecta la densidad de corriente de la celda, mientras que en los SGs éste afecta la sensibilidad y su velocidad de respuesta. Apuntando a mejorar este aspecto de estas tecnologías a través de un diseño inteligente del sistema de alimentación del gas, en este trabajo se desarrolla un tipo de electrodo difusor de gases basado en membranas nanoporosas, en el que se optimiza el acceso del reactivo gaseoso a la superficie del electrodo, haciendo casi despreciables las limitaciones por transporte de masa.

Resultados: Se buscó hacer llegar el gas hasta una distancia nanométrica del electrodo, de modo que el gas disuelto sólo deba difundir en el electrolito por una distancia ínfima. Para ello se emplearon membranas de alúmina nanoporosa, en las que en uno de sus lados se aplicó un tratamiento de hidrofobización superficial, y en su otro lado se depositó por sputtering una capa del metal electroactivo (Pt). La foto SEM mostrada en la Fig. 1 muestra la morfología porosa del lado metalizado de una membrana. Estas fueron montadas en una celda de tres electrodos exponiendo una sección de 2.5 mm de diámetro, tal que el gas circule por el lado hidrofóbico. Al operar estos electrodos para la oxidación de hidrógeno se comprobó que es posible establecer un estado estacionario en el orden de segundos (Fig. 2^a) y alcanzar densidades de corriente límites del orden de 0,5 A cm⁻² (Fig.2b).

Conclusiones: Los electrodos difusores de gases desarrollados tienen gran potencialidad para ser empleados tanto en FCs debido a las altas densidades de corriente que pueden alcanzar, como en SGs debido a su rápida respuesta.

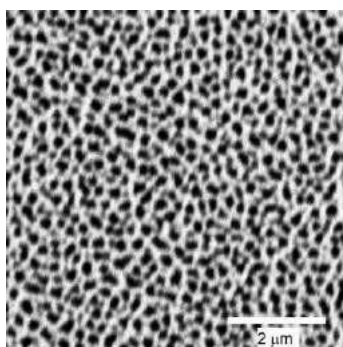


Figura 1.

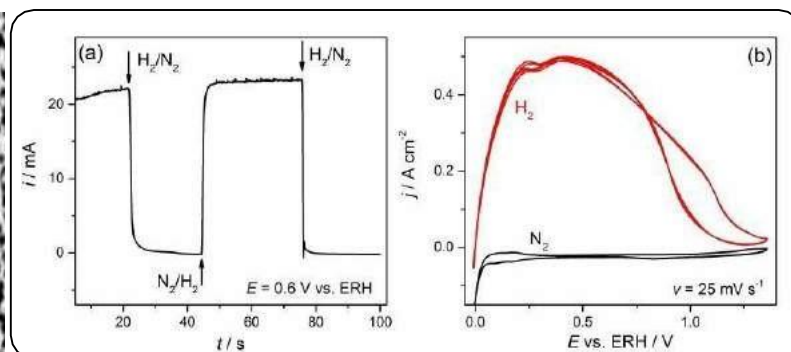


Figura 2.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C13 – DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COLORANTES ORGÁNICOS TEXTILES UTILIZANDO PELÍCULAS DE TiO₂ IRRADIADAS CON UN SIMULADOR SOLAR HOME-MADE

Morales Jesús M., Salas Esteban E., Moran Vieyra Faustino E. y Borsarelli Claudio D.

INBIONATEC (UNSE-CONICET) Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN9,
Km 1125, (G4206XCP), Santiago del Estero, Argentina
jesusmarcelom@gmail.com

Introducción

Los colorantes orgánicos textiles (COT) son contaminantes industriales que contribuyen al daño ambiental, por lo tanto la decoloración de los efluentes industriales teñidos con COT recibe una gran atención, una alternativa para la degradación de los COT son los procesos de oxidación avanzada (POA). Entre ellas la oxidación fotocatalítica de materia orgánica utilizando un semiconductor como el TiO₂ es uno de los más utilizados por la inocuidad, bajo costo y elevada estabilidad del TiO₂.

Resultados

Se evaluaron las cinéticas de degradación de COT modelos como Naranja de Metilo (MO), Azul de Metileno (MB) y Rosa de Bengala (RB) con películas de TiO₂ adheridas sobre vidrio conductor (ITO) e irradiados con un simulador solar -hecho en casa (**FIGURA 1b**) de 150 Mw/cm² en un rango de 345 a 900 nm y enfocado en la superficie del ITO con TiO₂ que se encuentra sumergido en una celda de cuarzo con las soluciones de los colorantes (**FIGURA 1a**). Las películas se prepararon mediante la técnica del -Dr. Bladell, y se obtuvo una distribución homogénea del TiO₂ sobre la superficie del ITO según el análisis por SEM-EDS (**FIGURA 2**). La fotodegradación de los colorantes se monitoreó *in situ* siguiendo los cambios de la absorbancia en la región visible con un espectrofotómetro con luz guiada por fibras ópticas. Todos los COT siguieron un comportamiento cinético de pseudo primer orden justificándose al modelo de Langmuir-Hinshelwood. Se obtuvieron los valores de constantes aparentes de velocidad (k_{ap}) de $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para MO, RB y MB respectivamente (**FIGURA 3**).

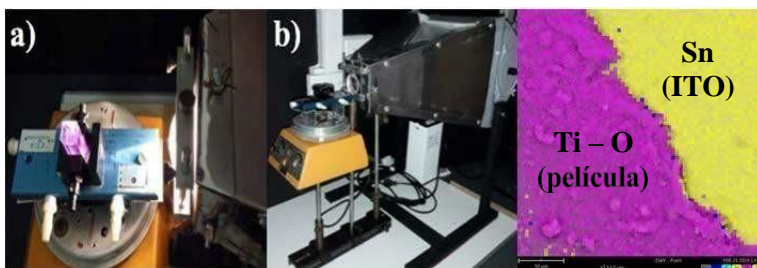


FIGURA 1

FIGURA 2

FIGURA 3

Conclusiones

Se obtuvieron con éxito films de TiO₂ soportados sobre ITO con una buena estabilidad y actividad fotocatalítica. Estos films son promisorios para ser usados como fotoánodos en la degradación fotocatalítica asistida por potencial.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C14 - PROCESO FENTON EN OXIDACION DE VINAZAS

Viera, Héctor A¹; Coronel, Mónica M.³; Sanchez Nancy L.¹, Chaile, Adriana P.¹. y Ferreyra de Ruiz Holgado, Mercedes M.^{1,2}

¹ Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, U.N.T. Av Independencia 1800, Tucumán, CP. 4000, Argentina.

² Facultad Regional Tucumán, U.T.N.. Rivadavia 1050, Tucumán.

³ Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombes. Las Talitas. Tucumán
eferreyra@herrera.unt.edu.ar

En este trabajo se estudia el efecto oxidativo del Peróxido de Hidrógeno catalizado con iones Fe^{+2} , sobre la carga orgánica e inorgánica de la vinaza. El tratamiento de vinazas, es de suma importancia regional ya que se genera en la industria alcoholera

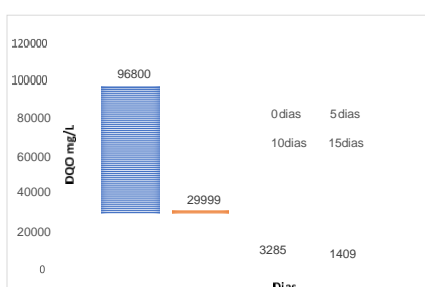


Figura 1 DQO en función tiempo(días) realizan ensayos con Peróxido de Hidrógeno (30 %

m/V, Cicarelli, P.A) y vinaza de 98600 mg/L de DQO inicial, en cantidades estequiométricas respecto al oxígeno aportado por el oxidante y el requerido por el efluente. Esto es equivalente a una relación volumétrica

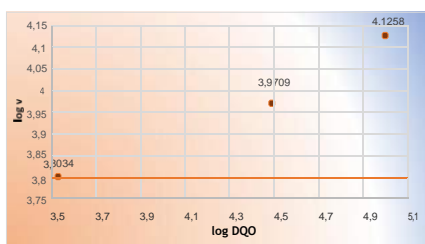


Figura 2: log v en función log DQO

de $V_{H_2O_2} / V_{vin}$ de 0,6., adicionando iones Fe^{+2} como catalizador (1 mol Fe^{+2} por cada 16 moles H_2O_2) a 298 K y presión atmosférica. Se hacen reaccionar 5, 10 y 15 días, partiendo siempre de la misma concentración inicial. La determinación de DQO se llevó a cabo siguiendo el método estandarizado de sistema cerrado, digestión con Dicromato de Potasio, en termo reactor calentado durante 2

horas, a 150 °C y lecturas de absorbancias de Cr^{+3} con espectrofotómetro Metrolab 325, a 600nm y 298

K. Se usaron soluciones estándares de Biftalato de Potasio (FHK) para la curva de calibración de absorbancia en función de DQO (mg O_2/L). Se observa que la reacción es muy rápida. La disminución de DQO fue de 69%, 97% y 98% para 5, 10 y 15 días respectivamente, llegando a un valor final a 1409 mg O_2/L (Fig.1). Se planteó la ecuación de velocidad del proceso de oxidación en función de la variación de DQO, en el tiempo como $v = - d(DQO)/dt = k.(DQO)^n$ manteniendo constante la temperatura y la concentración de vinaza inicial. El orden de la reacción se estimó por el método de la velocidad inicial, resultando de 1/5 respecto al oxígeno (Fig.2). En conclusión se puede inferir que el proceso Fenton es altamente satisfactorio para oxidar el efluente.

Referencia

- 1) Salas, G. Revista Per. Quím. Ing. Quím. Perú, 2010, 13, 30-38.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C15 - EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA CON JUGO DE LIMÓN SOBRE PELÍCULAS DE ALMIDÓN DE MAIZ NATIVO

Ortega Florencia¹, Arce Valeria B.^{2,3}, García M. Alejandra^{1,3}

¹ CIDCA- CONICET- CICIPBA Facultad de Ciencias Exactas UNLP, 47 y 116 (BAJ 1900), La Plata, Argentina.

² Centro de Investigaciones Ópticas (CIOP), (CONICET La Plata - CIC - UNLP), CC 3, 1897 Gonnet, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

³ Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*correo electrónico: varce@ciop.unlp.edu.ar

Los biopolímeros son una alternativa para disminuir el uso de polímeros a base de petróleo, aunque pueden presentar problemas de hidrofiliidad y deficiencia en las propiedades de barrera y mecánicas, mediante el uso de la nanotecnología se ha logrado mejorar estas características volviéndolos más resistentes, hidrofóbicos, y aportándoles otras características como, por ejemplo, actividad antimicrobiana. El objetivo de este trabajo fue desarrollar películas activas con nanopartículas de plata obtenidas a partir de una síntesis verde con jugo de limón natural (AgNP L).

La síntesis de AgNP L se realizó a partir de AgNO_3 , utilizando como agente reductor el jugo de limón natural en solución acuosa. La mezcla se mantuvo a 90°C en un baño termostático durante 30 min. Se evaluaron las condiciones óptimas de ensayo y la formación de nanopartículas mediante el seguimiento de los espectros de absorción obtenidos a distintos tiempos durante la síntesis

Las películas nanocompuestas se obtuvieron agregando diferentes cantidades AgNP L a una suspensión filmogénica de almidón de maíz al 3 %, con agitación continua, de forma tal de obtener una concentración final de Ag de 14,3; 28,6; 71,5 y 143 ppm [1]. Se prepararon los controles de cada concentración mediante el agregando de jugo de limón a la suspensión filmogénica. Las AgNP L se caracterizaron mediante espectroscopía UV-vis y microscopía electrónica de transmisión (TEM), mientras que a las películas se les determinó color superficial, comportamiento mecánico mediante ensayos de tracción [1], permeabilidad al vapor de agua (WVP) y solubilidad. La compatibilidad e interacción entre la matriz y las nanopartículas se estudió por medio de FTIR-ATR. Las AgNP L presentaron una distribución de tamaño centrada en 5,2 nm con morfología esférica y un plasmón característico en 450 nm. Visualmente a medida que aumento la concentración de AgNP L en las películas nanocompuestas se observó un tono más amarillento, coincidiendo con los valores obtenidos para el parámetro de color b^* y la diferencia de color (ΔE).

En general se obtuvieron películas nanocompuestas dúctiles, flexibles y débiles en comparación con los controles. El agregado de nanopartículas a bajas concentraciones tuvo un efecto positivo sobre la WVP. La incorporación de AgNP L a concentraciones mayores a 28,6 ppm no genera un refuerzo de la matriz de almidón.

Referencias

- 1) Ortega et al. 2017, *Food Hydrocolloids*, **2017**, 70, 152-162.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C16 – DESARROLLO DE ESTRATEGIAS DE BIOSENSADO SERS BASADAS EN NANOESTRUCTURAS PLASMÓNICAS AUNS@AG@SIO2

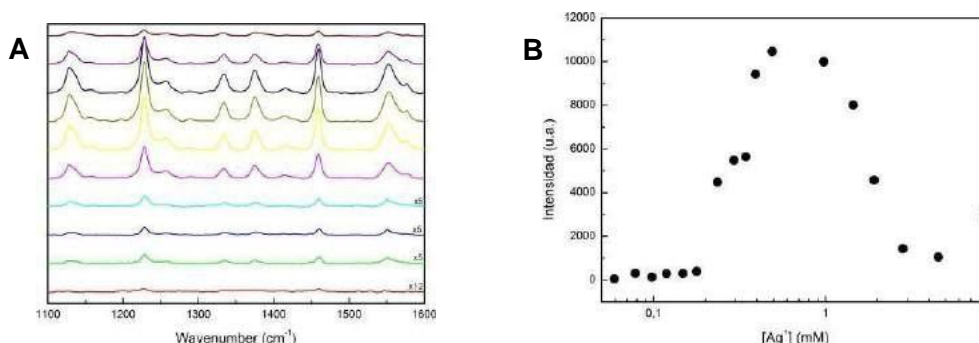
Benavides Leandro, Zangoni Sebastian, Murgida Daniel y Castro María Ana

INQUIMAE – CONICET, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina
lbenavides@qi.fcen.uba.ar

Las plataformas de biosensado han sido ampliamente utilizadas tanto en ámbitos científicos como comerciales, desde la detección de gonadotropina coriónica humana en pruebas caseras de embarazo como en el desarrollo de plataformas de detección patogénica temprana *in situ*. Si bien la estrategia bioquímica es siempre similar, la señal detectada puede cambiar para un mismo sistema. En este contexto, se busca desarrollar un sistema de detección basado en espectroscopia Raman intensificada por superficie (SERS).

En particular, se desarrollaron nanoestructuras híbridas que poseen zonas que concentran densidades de campo electromagnético, o *hot spots*. Moléculas en estas zonas verán sus señales Raman intensificadas debido a la interacción de la radiación electromagnética con los plasmones superficiales de la superficie. Las estructuras utilizadas son nanoestrellas de oro^[1] (AuNS) recubiertas por plata (AuNS@Ag)^[2], las cuales son conjugadas a un reportero Raman cuyas señales se busca detectar. Luego se protege la estructura mediante un recubrimiento con sílica (AuNS@Ag@SiO₂)^[2]. Estas nanoarquitecturas fueron optimizadas para obtener la máxima intensificación posible en una medida SERS con un láser de 532 nm.

En este trabajo se perfeccionaron estas estructuras, se eligió un reportero Raman adecuado y se optimizaron las condiciones de medida SERS. Finalmente, se exploraron las posibilidades del armado del biosensor por dos estrategias; un sistema de doble detección del tipo ELISA o fijado del antígeno a una superficie y detección simple.



Figuras: A) Espectros Raman de DTC en función del recubrimiento de Ag. B) Intensidad del pico a 1238 cm⁻¹ en función del recubrimiento.

Bibliografía

- 1) Yuan, H., Khoury, C., Vo-Dinh, T., *Nanotechnology* **23** (2012) 075102 (9pp)
- 2) Fales, A. M.; Yuan, H.; Vo-Dinh, T., *J.Phys.Chem. C*, Vol. 118, 3708–3715, 2014.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C17 – INCORPORACIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN NANOESTRELLAS DE ORO PARA INTENSIFICACIÓN DE SEÑALES SERS

Stefoni Celina, Benavides Leandro, Murgida Daniel y Castro María Ana

INQUIMAE – CONICET, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina
lbenavides@qi.fcen.uba.ar

Las nanoestrellas de oro (AuNS) han sido ampliamente utilizadas en estudios de propiedades de intensificación de superficie como SERS o LSPR, debido a las zonas de alta concentración de campo electromagnético ubicadas en los extremos de sus ramas, llamados *hot spots*. Este trabajo está centrado en sus propiedades SERS.

La síntesis de AuNS consiste en el crecimiento de ramas de oro a partir de semillas esféricas de alrededor de 12 nm. En este trabajo se concentró el esfuerzo en el desarrollo de estrategias para la incorporación de nanopartículas de magnetita a AuNS, ya sea externamente una vez sintetizadas, o internamente previo al crecimiento de las ramas. De esta manera se le suma a las partículas un componente magnético que puede ser utilizado, entre otras aplicaciones, como intensificador de señal. Al aplicar un campo homogéneo, las partículas se acumulan en una región, actuando como un paso de preconcentración aumentando la señal de la muestra.

La primera estrategia involucra la funcionalización superficial de nanopartículas de magnetita con tioles, los cuales se autoensamblan sobre la superficie de oro de las AuNS, uniéndolas covalentemente. En la figura 1 se observa que cuando estas partículas son sometidas a un campo magnético se genera una reducción en la concentración de partículas en el sobrenadante más pronunciado que el causado por mera agregación. A pesar de este hecho, hay evidencia de la destrucción parcial de las ramas, lo cual disminuye el poder de intensificación de las estrellas. Para las medidas SERS se conjugo ácido 4-mercaptobenzoico y, como se esperaba, pudo observarse una mayor señal luego de exponer a la solución a un campo magnético durante 5 minutos y medir sobre la superficie concentrada.

La segunda estrategia explorada en este trabajo consiste en crear un análogo magnético de las semillas de oro, obteniendo estructuras del tipo Fe₃O₄@Au por recubrimiento de nanomagnetitas con nanopartículas de Au (AuNPs) muy pequeñas (~5 nm). Luego, estas estructuras son utilizadas como semillas de oro para el crecimiento de ramas. Con este objetivo, hemos exitosamente unido covalentemente las AuNPs mediante tioles en la superficie de las nanomagnetitas y actualmente nos encontramos trabajando en la optimización del protocolo de crecimiento de las estrellas.

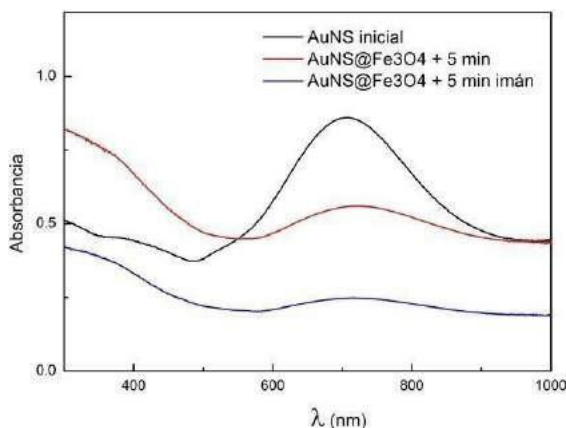


Figura 1: Espectros UV-Vis de AuNS sin tratamiento (negro), recubiertas por magnetita y reposadas 5 minutos (rojo) y recubiertas por magnetita y reposadas por 5 minutos sobre un imán (azul)



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

C18 - ELECTRODOS DE BATERÍAS LI-S A PARTIR DE CARBÓN CON FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL

Nicolás Hoffmann, Sofía Gomez, Jorge E. Thomas, Arnaldo Visintin

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), CCT La Plata- CONICET, CC 16, Suc. 4, 1900 La Plata, Argentina
nhoffmann@inifta.unlp.edu.ar

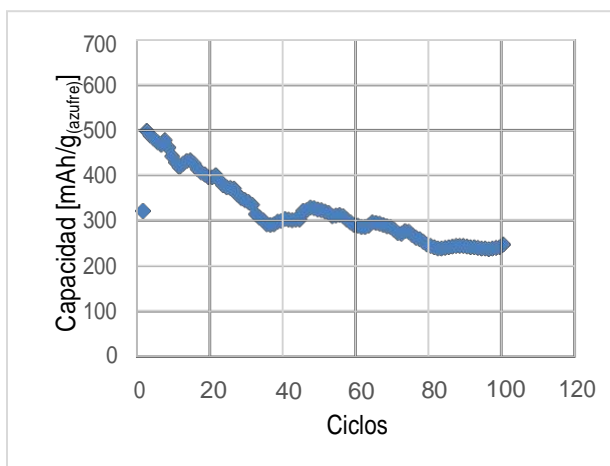
Introducción

La batería de litio-azufre presenta ventajas a la actual tecnología de ion-litio, con capacidades teóricas de 2600 Wh/kg ^[1], y es lo que ha suscitado un gran interés en esta línea de investigación. En el funcionamiento normal de la batería se generan polisulfuros complejos que ocasionan una pérdida de material activo al migrar al ánodo ^[2]. Como el azufre es un aislante, el cátodo debe contener un aditivo conductor para mantener el contacto eléctrico del azufre con el colector de corriente. El aditivo suele ser un material de carbón, que puede funcionalizarse con grupos polares para anclar polisulfuros en el cátodo y mitigar la pérdida de capacidad ^[3].

En este trabajo se funcionalizó un carbón con hidróxido de amonio por medio de molienda mecánica ^[4] para usarlo como aditivo conductor en el cátodo. Se evaluó el comportamiento electroquímico utilizando celdas-T Swagelok con separador de polipropileno Celgard H2010 y ánodo de litio.

Resultados y Conclusiones

Durante el ciclado el material llegó a entregar una capacidad cercana a los 500 mAh/g _(azufre) a una corriente de C/2, reteniendo el 50% de su capacidad tras 100 ciclos. Esto demuestra la efectividad de la funcionalización para mejorar la capacidad, anclando los polisulfuros generados durante el ciclado normal de la celda.



Referencias

- 1) Zhang, S. *J. Power Sources*. **2013**, 231, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.102
- 2) Qu et al, *Adv. Mat. Technologies*, **2018**, 3, 9, doi: 10.1002/admt.201700233
- 3) Cheng y Li, *Energy Storage Materials*, **2015**, 2, 76-106.
- 4) Borchardt et al, *J. Carbon Research*. **2018**, 4, 14, doi:10.3390/c4010014



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D1 - ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE SOBRE HOPG. INFLUENCIA DEL ELECTROLITO SOPORTE.

Zurita Noelia y García Silvana G.

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Dpto. de Ing. Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 - (8000) Bahía Blanca, Argentina noelia.zurita@uns.edu.ar, sgarcia@criba.edu.ar

Introducción. Existen numerosos estudios sobre la aplicación de nanoestructuras de cobre soportadas para la reducción y la detección de iones nitrato presentes en las fuentes de agua potable, debido a que este material nanoestructurado resulta ser un excelente electrocatalizador para dicha reacción [1]. Se ha demostrado que la forma y el tamaño de las nanopartículas influyen considerablemente en las propiedades electrocatalíticas, y estos aspectos morfológicos pueden ser controlados modificando las condiciones de operación, electrolito soporte y pH, entre otros parámetros. La preparación de nanopartículas de cobre por electrodeposición presenta una ventaja adicional frente a otros métodos de obtención, ya que permite un mejor control cinético del proceso, y por ende de los depósitos formados [2].

Objetivo. El objetivo del presente trabajo fue examinar el efecto del electrolito soporte en los estadios iniciales de la electrodeposición de Cu sobre grafito pirolítico de alta orientación (HOPG). Las soluciones empleadas contienen 1 mM CuSO_4 con (i) 0,1 M Na_2SO_4 , (ii) 0,1 M H_2SO_4 y (iii) 0,1 M Na_2SO_4 + 0,1 M H_2SO_4 . Para ello, se utilizaron técnicas electroquímicas convencionales (voltamperometría cíclica y cronoamperometría), y microscopías por fuerzas atómicas (AFM) y electrónica de barrido (SEM).

Resultados y Conclusiones. Los resultados voltamperométricos indicaron que la reacción de reducción de cobre sobre HOPG, se ve favorecida utilizando el electrolito soporte (i), comenzando el proceso a potenciales más positivos. En todos los casos se observó la respuesta típica de un proceso de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. En base al análisis de los datos obtenidos de los transitorios de corriente, se determinó que el proceso de electrodeposición de Cu es más favorable para los casos (i) y (ii), ya que se alcanzaron valores mayores de densidad de corriente máxima a tiempos más cortos, para un mismo sobrepotencial aplicado. Se calculó además, el coeficiente de difusión del Cu para cada solución empleada, encontrando el mayor valor para el electrolito soporte (i). El estudio microscópico mostró que los depósitos de cobre se encuentran distribuidos aleatoriamente sobre la superficie del sustrato, aumentando su tamaño con el aumento de potencial aplicado. La presencia de H_2SO_4 indicó una influencia considerable sobre los depósitos de cobre mostrando la formación de estructuras dendríticas, mientras que en el caso de Na_2SO_4 se evidenciaron cristales con morfología hemisférica y de tamaño uniforme.

Referencias

- 1) L. Wang, J. Kim, T. Cui, *Microsystem Technologies*, **2018**, 24(9), 3623–3630.
- 2) B. Pesic, D. Grujicic, *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 2901-2912.



aaifQ
Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019



aaifQ
Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D2 - DEFECTOS GENERADOS POR RADIACIÓN LÁSER SOBRE ESCAMAS INDIVIDUALES DE ÓXIDO DE GRAFENO

Laconi Gabriela¹, Pérez Luis¹, Fioravanti Federico¹, Bajales Luna Noelia².

¹INFIQC-CONICET, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba, Argentina.

²IFEG-CONICET, Facultad de Física, Matemática y Astronomía, Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba, Argentina. E-mail: Gabriela.Laconi1@gmail.com

Introducción

El grafeno tiene propiedades excepcionales que lo convierten en un atractivo material bidimensional, debido a sus superlativas/sobresalientes propiedades mecánicas, ópticas, electrónicas y térmicas. Así es como un derivado del grafeno, el óxido de grafeno (GO), ha concentrado la atención de la comunidad científica para su empleo en biomedicina, sensores analíticos, fotónica, nanoelectrónica y recubrimientos de diferentes materiales sólidos [1]. Actualmente, la caracterización exigente y rigurosa necesaria para el control de calidad de estos materiales en sus respectivos dispositivos, requiere una adecuada combinación de microscopías de alta resolución.

Resultados

En la presente comunicación se muestra el efecto producido por la radiación láser sobre escamas individuales de GO, depositadas sobre vidrio y silicio cristalino. La inmersión directa de las plataformas sólidas en dispersiones acuosas de GO (0,08 mg/mL), ha permitido una deposición firme y estable. Mediante SEM se observó la morfología de escamas individuales de GO, mientras que con AFM se determinó la rugosidad y espesor de las mismas.

La perturbación generada por irradiación láser (514,5 y 632,8 nm) a distintas potencias, fue sistemáticamente monitoreada a través de los cambios producidos en los espectros Raman correspondientes. El efecto de la interacción con la radiación visible sobre las escamas individuales consistió en la modificación progresiva de la estructura, la naturaleza química y las características propias del material durante la medición espectroscópica. Imágenes AFM-Raman con el mapa de intensidades de las señales asociadas con defectos a 1330 cm^{-1} en el área irradiada, permitieron conocer los límites del efecto de irradiación, generando daño en el material hasta alcanzar la perforación del mismo. Por otra parte, se evidenció la obtención de GO reducido mediante los espectros XPS de las muestras irradiadas [2-3].

Conclusiones

La evolución Raman de la intensidad y posición de las señales D y G características del GO se correlacionan directamente con los efectos inducidos por la irradiación con láser sobre la morfología, espesor, rugosidad y naturaleza química de las escamas de GO. Claramente es posible detectar la transformación a especies reducidas (rGO), mediante un proceso foto-térmico generado en la interacción con la radiación.

Referencias

- 1) Tsirka, K et al. *Frontiers in Materials* **2018**, 5(37), 1-11.
- 2) Mehta, J S et al. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 16584-16591.
- 3) Pérez, L et al. *Appl. Surf. Scie.* (enviado 2019).



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D3 - EVALUACIÓN TERMODINÁMICA Y FUNCIONAL DE SISTEMAS MIXTOS ACUOSOS DE CASEINATO DE SODIO Y GOMA GARROFÍN: OBTENCIÓN DE MICRO/NANOPARTÍCULAS

Veyñ Marianela¹, Risso Patricia^{1,2,3} y Hidalgo María Eugenia^{1,3}.

¹Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario; ²Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional de Rosario; ³CONICET. phrisso@yahoo.com.ar

Una limitada compatibilidad termodinámica entre proteínas y polisacáridos puede ser explotada para la obtención de micro/nanopartículas dependiendo de las concentraciones relativas de ambos biopolímeros. El caseinato de sodio (NaCAS) es utilizado como aditivo alimentario debido a sus propiedades de emulsificación, texturización y gelación. La goma garrofín (LBG) es un galactomanano comercial empleado en la industria alimentaria por sus propiedades espesantes y de textura. En este trabajo se estudió la compatibilidad termodinámica en solución acuosa entre la LBG ($C_{\text{LBG}}=0-0,8\%P/P$) y el NaCAS ($C_{\text{NaCAS}}=0,5-3,0\%P/P$) a $(18\pm 1)^\circ\text{C}$ durante 24 y 48hs. Además, se evaluó la gelación ácida del NaCAS (3%P/P) en ausencia y presencia de LBG (0-0,4%P/P), inducida por adición de glucono- δ -lactona (GDL) a $(18\pm 1)^\circ\text{C}$, estimando los valores de pH (pH_{gel}) y tiempo (t_{gel}) a los cuales se observó la formación de un gel. Finalmente, se analizaron propiedades de textura (firmeza y fuerza de quiebre), capacidad de retención de agua (CRA) y microestructura (por microscopía confocal) de los geles ácidos mixtos obtenidos. Los diagramas de fases obtenidos mostraron que, a medida que aumenta el tiempo de incubación y las concentraciones relativas de LBG y NaCAS, aumenta el rango de concentraciones donde se observa separación de fases segregativa. A mayor C_{LBG} (0,4%P/P), mayor fue el pH_{gel} (5,31) observado y menor el t_{gel} (2.670s), indicando que la LBG afectaría la cinética del proceso de acidificación. Se observó que tanto la firmeza como la fuerza de quiebre de los geles ácidos mixtos disminuyeron conforme aumentó la C_{LBG} (0-0,20%P/P). Cuando la C_{LBG} fue $\geq 0,25\%P/P$ no se formaron geles firmes y no se obtuvieron parámetros de textura asociados. La CRA no mostró cambios significativos hasta $C_{\text{LBG}} \leq 0,20\%P/P$ y disminuyó abruptamente a $C_{\text{LBG}} \geq 0,25\%P/P$. Respecto a la microestructura, se observó que a medida que aumentó la C_{LBG} (0-0,20%P/P) la red tridimensional proteica presentó poros de mayor tamaño. Cuando la C_{LBG} fue $\geq 0,25\%P/P$, se observó la aparición de micro/nanopartículas esféricas de gel proteicas. Estas microestructuras corresponderían a emulsiones agua/agua de proteína en la fase continua de LBG, estabilizadas por gelación. Este comportamiento se debe a la competencia entre la cinética de separación de fases segregativa y la gelación ácida proteica. La presencia de estas micro/nanopartículas modifica la textura y el CRA de los geles que se transforman en geles menos firmes y con menor CRA. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, la limitada compatibilidad termodinámica en sistemas mixtos LBG-NaCAS podría ser utilizada para obtener micro/nanopartículas de gel que otorgarían características texturales y de microestructura diferenciadas a los alimentos que las contengan.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D4 - SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS SERS ACTIVAS

Dominguez, A. Nicolás¹, Álvarez, Rosa M. S.^{1,2} y Chemes, Doly M.²

¹INQUINOVA (CONICET-UNT), Instituto de Química del Noroeste Argentino, Ayacucho 471, San Miguel de Tucumán, CP 4000, Tucumán, Argentina.

²Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, San Lorenzo 456, San Miguel de Tucumán, CP 4000, Tucumán, Argentina.
nicolas940614@gmail.com; myshukoalvarez@gmail.com; dolychemes@hotmail.com

Introducción: La exportación de limón y sus derivados constituyen una parte muy importante de la economía de la Provincia de Tucumán. Aquí se concentra cerca del 73% de la superficie total del país cultivada con limón. El producto más exportado es la fruta fresca, cuyo principal destino es la Unión Europea. Como todo producto de origen agrícola, el limón es susceptible al ataque de determinadas plagas, como los hongos, por lo que es imprescindible recurrir al uso de pesticidas, los que se aplican pre- y post cosecha, especialmente para proteger a la fruta durante su almacenamiento y exportación. Los mercados internacionales fijan límites máximos para la detección de residuos de pesticidas en estos productos, por lo que la evaluación y cuantificación de los mismos en la etapa previa a la exportación es de suma importancia para la industria citrícola, ya que evita grandes pérdidas económicas en caso de incumplimiento de los estándares globales. El presente trabajo se enfoca en la síntesis de sustratos adecuados para emplear la Espectroscopía Raman Intensificada en Superficie (SERS) como método rápido, sencillo y económico para la detección de residuos de pesticidas en cascara de limón ⁽¹⁾. Esta técnica permite el estudio de analitos en muy bajas concentraciones y su sensibilidad se basa en la intensificación, en varios órdenes de magnitud, que experimenta el espectro vibracional de moléculas adsorbidas sobre una superficie metálica nanoestructurada, como consecuencia de la resonancia plasmónica inducida por una fuente de excitación adecuada.

Resultados: Se prepararon suspensiones coloidales de nanopartículas de plata (NPsAg) a partir de AgNO₃ y tres agentes reductores diferentes: borohidruro de sodio (NPsAgBH), citrato de sodio (NPsAgCS) y clorhidrato de hidroxilamina (NPsAgHX). A las dos últimas se les añadió una solución de NaCl como aglutinante y activador de las NPs. Las NPsAgHX se dejaron en reposo para propiciar la formación de agregados de gran tamaño. Por espectroscopía de absorción UV-visible se caracterizó el tamaño y dispersión de las NPsAg en las suspensiones y por microscopía Raman, con un láser de 532 nm, se evaluaron las actividades SERS, empleando cristal violeta (CV) como analito de prueba. Se observó que las NPsAgBH no mostraron actividad SERS, mientras que las NPsAgCS dieron lugar a bandas de CV $\sim 4,4 \times 10^2$ más intensas y las NPsAgHX presentaron un factor de intensificación de $\sim 1,6 \times 10^4$.

Conclusiones: La efectividad de las NPsAgHX sugiere un potencial uso para la detección de pesticidas por SERS. Los resultados indican la necesidad de inducir la formación de agregados de NPsAg empleando sustancias como el NaCl y controlando el tiempo de reposo de las suspensiones. Este último factor es poco mencionado en la bibliografía.

Referencias

⁽¹⁾ Díaz-Mirón, Gonzalo; Sánchez, María A.; Chemes, Doly M.; Álvarez, Rosa M.S., *Journal of Raman Spectroscopy*, **2018**, 49, 638 - 650.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D5 - MONOCAPAS DE PEG TIOLADO SOBRE ORO: ESTABILIDAD E INTERCAMBIO CON ESPECIES DE AZUFRE REDUCIDO

Otero Camila¹, Rodríguez González Miriam², Huergo María Ana¹, Rubert Aldo¹, Carro Pilar², Hernández Creus Alberto², Salvarezza Roberto¹, Vericat Carolina¹

¹ INIFTA (UNLP–CONICET), diagonal 113 y 64 S/N, C. P. 1900 La Plata, Argentina

² Departamento de Química (ULL), 38200 La Laguna, Tenerife, España
camilaotero@inifta.unlp.edu.ar

Introducción Los nanoprismas triangulares de Au (AuNTs) son de interés para aplicaciones en fototerapia plasmónica en el infrarrojo cercano. Una de las síntesis de AuNTs más prometedoras, debido a que permite sintonizar la posición del pico de resonancia de plasmones, es la que se basa en la reducción de una sal de Au(III) con tiosulfato.¹ Para las aplicaciones biomédicas es conveniente remover las especies de S reducido que se adsorben sobre la superficie del Au (la cual presenta una gran proporción de planos (111)), y una estrategia posible consiste en intercambiar a éstas por otras que presenten alta afinidad por el Au. El polietilenglicol tiolado (PEGSH) es ampliamente utilizado para la modificación superficial de nanoestructuras de Au y resulta por tanto relevante investigar si las monocapas de PEGSH son estables en el tiempo y si efectivamente se produce el intercambio de especies de S reducido por PEGSH en Au(111) y en AuNTs.

Resultados y Conclusiones Se estudiaron mediante voltametría cíclica y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) monocapas de PEGSH con diferentes tiempos de incubación y muestras de los AuNTs puestas en contacto con soluciones de PEGSH. Se halló que las monocapas de PEGSH sobre Au(111) se degradan a especies de S a medida que aumenta el tiempo de incubación (> 24 h). La presencia de bandas características del PEGSH observadas por medidas de ATR complementarias indica que éste permanece adsorbido sobre la capa de azufre. En cuanto al intercambio entre especies de S reducido y PEGSH, éste no se produce apreciablemente en Au(111), aún a tiempos largos, mientras que en el caso de los AuNTs, inicialmente recubiertos con especies de S reducido, se ve una significativa disminución de la señal voltamétrica del S tanto a 2 hs como a 24 hs. Por lo tanto, el tratamiento de los AuNTs con PEGSH es una estrategia efectiva de postfuncionalización para su posterior empleo en aplicaciones in vitro e in vivo.

Referencias

1) Huergo, M. A.; Giovanetti, L.; Rubert, A.; Grillo, C.; Moreno, M. S.; Requejo, F.; Salvarezza, R.; C. Vericat, C., *Appl. Surf. Sci.* 2019, 464, 131-139.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D6 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EMPLEANDO TÉ VERDE. APLICACIÓN EN LA DETECCIÓN DE TETRACICLINA.

Pistonesi Belén, Springer Valeria y Centurión María Eugenia

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253,
B8000CPB, Bahía Blanca,
Argentina e-mail:
valeria.springer@uns.edu.ar

Introducción. La síntesis de nanopartículas metálicas empleando reactivos obtenidos a partir de fuentes naturales ocupa un lugar de importancia en el campo de la nanotecnología, principalmente debido al desarrollo de metodologías denominadas -eco-friendly [1]. Las nanopartículas de plata (AgNPs) representan una herramienta simple, rápida y efectiva para la detección de especies químicas que puedan generar efectos nocivos en el medio ambiente y los organismos vivos [2]. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de AgNPs, empleando extracto de té verde como agente reductor y estabilizante, para la posterior aplicación en la determinación de residuos de tetraciclina en alimentos.

Resultados. Inicialmente se determinó el contenido de polifenoles y flavonoides en el extracto de té verde ya que estos compuestos poseen un rol fundamental, actuando como agentes reductores y estabilizantes, en la síntesis de AgNPs en medio alcalino (pH 10). Posteriormente se estudiaron el modo de agitación (manual, vortex y ultrasonido) y tiempo (2, 5 y 10 min) para llevar a cabo la síntesis en forma simple y rápida. Los mejores resultados se obtuvieron empleando 3,75 mL del extracto de té verde, 40 μL de AgNO_3 0,1000 M, 240 μL de NaOH 0,1 M y 970 μL de agua destilada, asistiendo con energía de ultrasonido (50 W) durante 2 minutos a temperatura ambiente (20°C). Las AgNPs fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-Vis, IR y NIR, microscopía TEM, dispersión dinámica de la luz y difracción de rayos X. Las partículas resultaron esféricas con una distribución de tamaños alrededor de 10 nm y potencial zeta de -40 mV. Finalmente, las AgNPs obtenidas se emplearon para la determinación de tetraciclina en medio acuoso a través de los cambios generados en el plasmón de resonancia superficial-SPR ($\lambda = 400$ nm) a pH 5,5. La cuantificación se realizó en un intervalo de concentraciones entre 3,00 y 15,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ($Y = 0,0180X + 0,972$; $R^2 = 0,977$), con un límite de detección de 2,47 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Conclusiones. El método de síntesis propuesto para la obtención de AgNPs es simple, económico y rápido. Además, no requiere el empleo de reactivos costosos ni genera residuos tóxicos. Las AgNPs obtenidas en este trabajo muestran gran potencial como sensor químico para la determinación de residuos de tetraciclina en alimentos de origen animal.

Referencias:

- 1) González FÁ, A. J., Juan, A., Di Nezio, M. S., *Anal. Lett.* **2017**, 50, 877–888.
- 2) Liu, T., Xie, Z., Liu, Q., *Spectrochim. Acta A* **2018**, 200, 63–69.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D7 - SÍNTESIS VERDE DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO Y SU CARACTERIZACIÓN

Arroyave Manuel, Springer Valeria y Centurión María Eugenia

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253,
B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina
marroyave@inquisur-conicet.gob.ar

Introducción: Los nanomateriales han atraído un gran interés debido a sus excelentes propiedades ópticas, entre ellos las nanopartículas derivadas de carbono. En particular los puntos cuánticos de carbono (Cdots) han ido creciendo en popularidad gracias a sus propiedades fluorescentes, biocompatibilidad, baja toxicidad y gran estabilidad en medio acuoso [1]. Se han sintetizado mediante diversos procedimientos como la ablación inducida con láser, la carbonización electroquímica y el calentamiento hidrotérmico y solvotérmico, etc.

Resultados: En este trabajo se presenta la síntesis de Cdots mediante calentamiento por microondas, usando glucosa como precursor [2]. Se optimizaron la concentración de glucosa (0,4690; 0,3128 y 0,1560 g L⁻¹), conjuntamente con el tiempo de exposición (30, 60, 90 y 120 s) y la potencia de microondas (210, 350 y 560 W). Con el fin de seleccionar las variables de síntesis óptimas, se consideró la banda del plasmón de resonancia a 265 nm correspondiente a un sistema de Cdots monodispersos. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando 0,3128 g L⁻¹ de glucosa, 60 s y 350 W (Fig. 1). El material obtenido se caracterizó por medio de TEM, IR, DRX, TGA, tamaño hidrodinámico, potencial zeta y espectroscopia de fluorescencia.

Conclusiones: La metodología propuesta en la síntesis fue simple y rápida, evitando procesos de separación y purificación, por lo cual el material obtenido puede ser utilizado directamente para su aplicación. Otras de las ventajas es el bajo consumo de reactivos y generación de residuos, siendo una metodología amigable con el medio ambiente. Se demostró la simplicidad y las ventajas del empleo de glucosa como precursor y calentamiento por microondas, para generar puntos cuánticos de carbono. En estudios preliminares de aplicación se obtuvieron buenos resultados para la cuantificación de antibióticos.

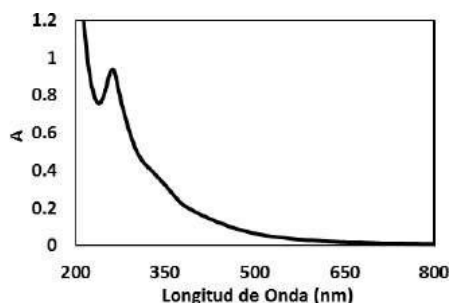


Fig. 1. Plasmón de resonancia de Cdots

Referencias

- 1) Pooria N., Babak N., Ali E., *Biomed Pharmacother.*, **2017**, 87, 209–222.
- 2) Mohsin J., Ahmad N. S. S., Ata-ur R., Basit A., Muhammad F., Daniel A. A., Zafar L., Syed M. A., *Electrochim. Acta*, **2019**, 297, 250–257.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D8 - SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Au-Cd SOPORTADAS POR MEDIO DE LA DEPOSICIÓN A SUBPOTENCIAL

Castro Jimena, Zurita Noelia y García Silvana G.

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Dpto. de Ing. Química,
Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 - (8000) Bahía Blanca, Argentina
sgarcia@criba.edu.ar

Introducción. Las nanopartículas bimetálicas (BNPs) han atraído mayor atención que las nanopartículas monometálicas (MNPs) tanto desde el punto de vista tecnológico como científico, debido a que las mismas pueden presentar propiedades únicas y novedosas (electrónicas, electrocatalíticas u ópticas), no sólo por la combinación de los metales individuales, sino también por la sinergia entre ellos. La forma y tamaño de las BNPs son estrictamente dependientes de los métodos de preparación y afectan las propiedades fisicoquímicas del nanomaterial resultante final. La electrodeposición es uno de los métodos empleados para la obtención de BNPs [1]. Particularmente, la deposición a subpotencial (UPD), definida como la formación de 1-2 monocapas de un metal sobre otro a potenciales más positivos que el de la fase 3D del metal [2], podría también emplearse en el caso de NPs. El Cd presenta dicho fenómeno sobre sustratos masivos de Au, y por lo tanto, es factible preparar nanoestructuras bimetálicas Au-Cd.

Objetivo. El objetivo de este trabajo fue estudiar la formación de nanopartículas bimetálicas de Au-Cd sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), utilizando técnicas electroquímicas convencionales. Se emplearon pulsos potencioestáticos de corriente para la electrodeposición secuencial de Au y Cd sobre HOPG, analizando el fenómeno de UPD de Cd sobre el electrodo modificado. Los depósitos fueron caracterizados por AFM y SEM.

Resultados y Conclusiones. Los resultados de voltamperometría cíclica revelaron que, de acuerdo a las regiones de potencial donde se produce la electrodeposición de los metales individuales, es posible la deposición inicial de Au y posteriormente la de Cd. En una primera etapa, se formaron cristales de Au mediante pulsos simples potencioestáticos, y los análisis por SEM y AFM, mostraron gran densidad de partículas hemisféricas de distintos tamaños, distribuidas sobre la superficie de HOPG. En una segunda etapa, se generaron cristales de Cd en la zona de subpotenciales, logrando la deposición en forma selectiva sobre las partículas de Au preexistentes. La formación de depósitos de Cd sobre las NPs de Au, sigue un comportamiento diferente de aquellos observados para los electrodos monocristalinos de Au. La deposición de Cd no introduce cambios considerables en la morfología del sustrato modificado. La posibilidad de formación de una estructura tipo core-shell o de aleación superficial entre los metales intervinientes se analizó mediante las curvas de desorción anódicas.

Referencias

- 1) Bhushan B (2007) Handbook of Nanotechnology, 2nd Ed., Springer, New York.
- 2) Oviedo OA, Reinaudi L, García SG, Leiva EPM (2016) Underpotential Deposition: From fundamentals and theory to applications at the nanoscale. Scholz F (ed), Springer, Switzerland.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D9 - NANOPARTÍCULAS DE PLATA OBTENIDAS POR SÍNTESIS GREEN: ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA Y ANTIFUNGICA

Gallucci Mauro N¹, Dalmasso PA², Chulze S³, Lopez de Mishima B¹

1. INBIONATEC, CONICET, Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN 9, Km 1125, CP: 4206, Santiago del Estero, Argentina
2. CIQA, CONICET, Dpto. de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.
3. Dpto. de Microbiología e Inmunología, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, RN 36 km 601, 5800 Río Cuarto, Argentina. galu2805@hotmail.com

Introducción: la utilización de herramientas nanotecnológicas para dar solución a problemáticas actuales se han convertido en el foco de atención de una amplia variedad de investigaciones que están siendo realizadas alrededor del mundo. Estas Nanoestructuras son obtenidas mediante procedimientos químicos o físicos que luego serán utilizados para la elaboración de productos manufacturados provenientes de la industria farmacéutica, cosmética, electrónica, etc. En la actualidad, los métodos Green para la síntesis de nanopartículas (NPs) han tomado un gran impulso, este método es sencillo, barato y eco-amigable generando productos menos tóxicos a los obtenidos por otro tipo de síntesis. En la síntesis Green, los extractos vegetales y los sobrenadantes bacterianos proporcionan el ambiente reductor para una sal metálica y así dar lugar a aparición de estructuras nanoparticuladas. El objetivo de este trabajo fue sintetizar nanopartículas de Plata (AgNPs) por método Green que presenten capacidad antimicrobiana frente a patógenos bacteriano y fúngicos de relevancia sanitaria y agronómica. **Resultados:** La síntesis de AgNPs fue llevada a cabo utilizando extractos vegetales de la flora autóctona de Sgo. del Estero (Algarrobo, Chañar), yerba buena y además, el sobrenadante bacteriano de un cultivo de *Pseudomonas aeruginosa*. La síntesis fue evidenciada por cambio de color de la solución, caracterizada por UV-vis, DLS (Dynamics Light Scattering) y TEM. La actividad antibacteriana frente a *S. aureus* MSSA, *S. aureus* MRSA, *S. epidermidis*, *P. aeruginosa* y *E. coli* fue determinada por técnica de difusión en placa y microdilución en caldo (CIM) y la actividad antifúngica por disminución del crecimiento radial de *Fusarium verticillioides* durante el periodo de incubación de siete días. Las NPs obtenidas demostraron una muy buena capacidad para inhibir el crecimiento bacteriano de todas las especies ensayadas, donde en algunos casos, las NPs no solo presentaron características bacteriostáticas sino, que además, efectos bactericidas. Con respecto a la actividad antifúngica, hay una marcada relación entre el crecimiento fúngico y la concentración de nanopartículas empleada, a mayor concentración su crecimiento disminuye con notables cambios en la fenotipia fúngica. **Conclusiones:** La concentración, tamaño, distribución, y potencia antimicrobiana reflejan una estrecha relación con respecto al compuesto reductor empleado para reducir la Ag⁺ a Ag⁰. Estas NPs presentaron una muy buena actividad antibacteriana como antifúngica convirtiéndolos en terapias prometedoras y alternativas a los empleados comúnmente.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D10 - ESTRÉS OXIDATIVO EN BACTERIAS CAUSANTES DE MASTITIS BOVINA MEDIADO POR NANOPARTÍCULAS DE PLATA BIOSINTETIZADAS

Ferreyra Maillard, Anike P.V.¹; Gallucci, M. Nicolás¹, Pellegrino, Matías S.²,
Dalmasso, Pablo R.³, Páez, L. Paulina⁴

¹ INBIONATEC, CONICET, Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN 9, km 1125, 4206 Santiago del Estero, Argentina.

² Dpto. de Microbiología e Inmunología, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, RN 36 km 601, 5800 Río Cuarto, Argentina.

³ CIQA, CONICET, Dpto. de Ingeniería Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016 Córdoba, Argentina.

⁴ UNITEFA, CONICET, Dpto. de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

anike_fm@hotmail.com; plpaez@fcq.unc.edu.ar

Introducción. Las singulares propiedades de las nanopartículas de plata biosintetizadas (bioAgNPs) asociadas con el aumento del área superficial, el número de átomos expuestos en la superficie y la biocompatibilidad, constituyen su potencial de acción biológico, destacándose su potencial antibacteriano. Debido a ello, las bioAgNPs podrían convertirse en una estrategia no convencional para la prevención y tratamiento de eventos de mastitis bacteriana en ganado bovino, los cuales representan un impacto negativo en la explotación lechera argentina. Si bien el mecanismo de acción no está completamente dilucidado, se ha reportado que las AgNPs pueden causar la alteración del metabolismo respiratorio en bacterias, lo cual desencadena una condición de estrés oxidativo que conduciría a la muerte bacteriana [1]. **Resultados.** Las bioAgNPs fueron obtenidas usando un método *green* de síntesis a partir de un extracto acuoso de achicoria (*Cichorium intybus*). Las mismas fueron caracterizadas fisicoquímicamente, presentando forma esférica, distribución uniforme con un tamaño promedio de 60 nm y estructura cristalina. Las bioAgNPs se ensayaron sobre cepas bacterianas relacionadas con mastitis bovina (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus uberis* y *Escherichia coli*), demostrándose que presentan capacidad bactericida en el orden del picomolar, lo que significa, 6 órdenes de magnitud menos que los antibióticos de uso convencional. Además, se evidenció su capacidad para generar estrés oxidativo en las cepas sensibles tratadas con concentraciones iguales y/o mayores a la concentración inhibitoria mínima (CIM). La determinación de ERO (vía una sonda fluorescente usando espectrofluorometría) y especies reactivas del nitrógeno (vía la reacción de Griess usando espectrofotometría) demostró que las bioAgNPs generan sobre las bacterias una mayor injuria oxidativa a concentraciones superiores a la CIM, incluso mayor que frente al AgNO₃ usado en el orden del milimolar. Asimismo, se pudo determinar la presencia productos proteicos de oxidación avanzada en las cepas tratadas con las bioAgNPs, lo cual es indicativo de la oxidación de proteínas bacterianas a consecuencia de la generación de radicales libres. **Conclusiones.** Las propiedades reductoras y estabilizantes del extracto acuoso de achicoria propiciaron la biosíntesis de AgNPs. Estas bioAgNPs se presentan como una estrategia económica para aplicación en mastitis bovina debido a su destacada actividad antibacteriana, relacionada con la generación de estrés oxidativo en los microorganismos ensayados.

Referencias

- 1) Quinteros, M.A., Cano Aristizábal, V., Dalmasso, P.R., Paraje, M.G., Páez, P. L., *Toxicology in Vitro*, **2016**, 36, 216-233.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D11 - HIDROXISALES LAMINARES: INTERCALACIÓN DE PABA EN LA HIDROXISAL LAMINAR $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{Cl})\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Quiroga Sandra L.¹, Chiappero Malisa S.^{1,2}, Ortiz Agustina¹, Laucero Luciano¹

¹ Fac. de Cs. Exactas y Naturales, Departamento de Química y Bioquímica, UNMdP

² CONICET

Fac. de Cs. Exactas y Naturales, Funes 3350, Mar del Plata
slquirog@mdp.edu.edu.ar

Introducción

Entre los sólidos inorgánicos laminares, las hidroxisales laminares (HSL) poseen potencial aplicación en diversos campos tecnológicos como remediación ambiental, farmacología, agricultura y otros. Estos compuestos pueden ser isoestructurales con hidroxinitrato de cinc ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o con hidroxinitrato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$). En los primeros los aniones se encuentran en la interlámina, para neutralizar la carga positiva de la estructura laminar mientras que en los últimos los aniones serían coordinados directamente al catión de la matriz dado que no hay carga eléctrica en las láminas. Esto hace suponer que el intercambio de aniones en las HSL con estructura de hidroxinitrato de cobre sólo es posible si el anión a ingresar puede coordinar con el metal.

La intercalación de ác. p-aminobenzoico (PABA) en $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puede realizarse intercambiando de forma prácticamente completa los cloruros por el anión de esta sustancia ($\text{pK}_{a1} = 2,5$ y $\text{pK}_{a2} = 4,87$) sin embargo no se conoce que PABA forme complejos con los cationes de los metales de transición en solución acuosa.

El objetivo de este estudio es investigar la intercalación de PABA en $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{Cl})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Para la síntesis de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se agrega lentamente desde bureta solución acuosa de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol/l a un volumen conocido de NaOH 0,1 mol/l hasta alcanzar la relación estequiométrica, moles OH^- : moles $\text{Cu}^{+2} = 2:1$. El sólido precipitado se lava y se analiza mediante técnicas volumétricas para verificar su composición química y finalmente se suspende en solución acuosa de PABA para investigar su intercambio con los cloruros de la matriz sólida.

Resultados y Conclusiones

Una masa conocida de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se suspende en una solución acuosa de PABA cuya concentración se determina espectrofotométricamente (ϵ a 266 nm = $12.588 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente. Durante la 1ra semana se controló diariamente la concentración de PABA en la solución de contacto pero la misma permaneció prácticamente sin cambios. Finalmente, cuando varios días después se midió espectrofotométricamente la concentración de PABA en la solución de contacto se encontró ausencia total de esta sustancia. El sólido se lavó y una porción del mismo se disolvió en ácido nítrico. La solución resultante presenta un pico de absorción en 300 nm que se atribuye al PABA intercalado. Paralelamente se determinó la concentración de iones cloruro en la solución de contacto y en la solución resultante de disolver el sólido en ácido nítrico, demostrando así el intercambio iónico en el hidróxido laminar.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D12 - SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS SEMICONDUCTORAS EN MEDIO MICROHETEROGENEO

Grandi Selene¹, Arévalo Fernando², Porcal Gabriela¹

¹ Departamento de Química. Grupo de Fotoquímica. Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales. UNRC.

² Departamento de Química. Grupo de electroanalítica (GEANA). Facultad de Ciencias Exactas, Físicoquímicas y Naturales. UNRC.

Universidad Nacional de Río Cuarto, Agencia Postal N° 3, 5800 Río Cuarto, Argentina
email: gporcal@exa.unrc.edu.ar

Introducción. En la actualidad, es creciente el interés en la producción de nanopartículas de semiconductores debido a sus diversas aplicaciones en diferentes áreas como la medicina, química e ingeniería. En tal sentido, el uso de nanocristales semiconductores o puntos cuánticos (QDs) se presenta como una muy buena alternativa debido a sus excelentes propiedades ópticas, tales como grandes coeficientes de extinción molar, alta fotoestabilidad, espectros de absorción amplios y espectros de emisión estrechos sintonizables con su tamaño. Por lo tanto, para modular sus propiedades ópticas, eléctricas y químicas es necesario el control de los parámetros de síntesis. Varios métodos han sido utilizados para producir nanopartículas de tamaño controlado, sin embargo, el método de microemulsiones w/o se presenta como el más apropiado debido a los diferentes microentornos que presentan, los cuales son caracterizados como nanoreactores ideales para sintetizar diversas nanopartículas.

Así, en este trabajo se propone la síntesis y caracterización de QDs de CdS en micelas inversas de AOT/n-heptano. Se estudiaron las propiedades fotofísicas de las nanopartículas obtenidas variando las concentraciones de precursores CdCl₂, Na₂S, y el tamaño de las micelas inversas mediante el parámetro w ($w = [H_2O]/[AOT]$).

Resultados y Conclusiones. Se obtuvieron QDs de CdS estables en micelas inversas de AOT/n-heptano. Para ello se utilizó el método de las dos microemulsiones. La síntesis se llevó a cabo a partir de dos soluciones micelares, una de ellas conteniendo los iones cadmio y la otra solución conteniendo los iones sulfuro. Se mezclaron ambas soluciones con agitación constante para obtener las partículas deseadas, en una atmósfera libre de oxígeno, a una temperatura controlada de 25 °C. La aparición de un color amarillento en la solución reveló la formación de los QDs de CdS. Se evaluaron como afectan los cambios en las concentraciones de CdCl₂, Na₂S, y el tiempo de reacción. Además, se varió el tamaño de las micelas inversas mediante el control del parámetro w. Se realizó la caracterización mediante espectroscopía UV-Visible y fluorescencia. Las partículas presentan un máximo de absorción debido al plasmón entre 330-450 nm siendo coincidente con el hallado en la literatura. Los espectros de emisión de fluorescencia presentan una única banda con un ancho promedio de 150 nm, atribuido a la fluorescencia desde estados trampas en la superficie. Se obtuvo, a partir de los datos de absorción, un diámetro promedio de 2-4 nm siendo consistentes con los tamaños promedios observados por TEM.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

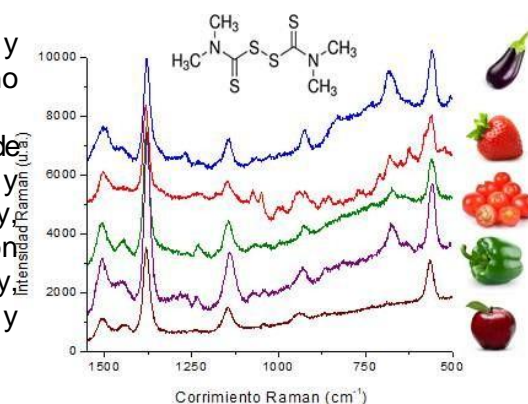
**D13 - DESARROLLO DE SUSTRATOS SERS FLEXIBLES PARA LA DETECCIÓN *IN SITU*
DE RESIDUOS DE PESTICIDAS EN CÁSCARAS DE FRUTAS Y VEGETALES**

Lusi Anabela R., Delfino Luciana B., Picone A. Lorena y Romano Rosana M.

CEQUINOR (CONICET-UNLP, asociado a CIC), Blvd. 120 N° 1465, La Plata, (1900),
Argentina. romano@quimica.unlp.edu.ar

Los pesticidas son sustancias químicas ampliamente utilizadas en las prácticas agrícolas. Los pesticidas remanentes en alimentos representan un riesgo para la salud humana aun cuando se encuentren presentes en muy bajas cantidades. En los últimos años, la espectroscopia Raman intensificada por fenómenos de superficie (SERS) ha surgido como una metodología muy promisoriosa para la determinación cuali y cuantitativa de estas sustancias, alcanzando límites de detección bajos y simplificando los pretratamientos de las muestras.^{1,2} En este contexto, nuestro grupo ha desarrollado plataformas SERS flexibles, basadas en nanopartículas de plata³ (de ~40 nm de diámetro) inmovilizadas en un gel de agar, para ser empleadas en la determinación de pesticidas presentes en cáscaras de frutas y vegetales. Inicialmente se evaluó el desempeño del sustrato SERS empleando dos moléculas prueba: azul de metileno (MB) y el fungicida thiram.

El límite de detección alcanzado fue 10^{-9} M para MB y 10^{-8} M para thiram. Una vez evaluado el desempeño del sustrato se procedió a emplear los geles como -sellos que permitan la extracción y detección de pesticidas presentes en diferentes cáscaras de frutas y de vegetales (manzana, frutilla, cereza, tomate cherry, berenjena, morrón verde). El límite de detección alcanzado fue de 600 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para tomate cherry, berenjena y morrón y 60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para frutilla y cereza y 6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para manzana.



En la Figura se muestran los espectros obtenidos para el thiram extraído de cáscaras contaminadas de diferentes frutas y vegetales empleando el -sello de agar. El sustrato SERS desarrollado resultó muy eficiente y la metodología propuesta podría extenderse a otros sistemas.

Referencias

- 1) Pang, S., Yang, T. y He L., *Trends Analyt. Chem.*, **2016**, 85, 73-82.
- 2) Xu, M., Gao, Y., Han, X. y Zhao, B., *J. Agric. Food Chem.*, **2017**, 65,32, 6719-6726.
- 3) Isanova, O. y Zamborini, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 70-72.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, al CONICET y la UNLP (PIO05CO UNLP-CONICET), a la CICPBA y a la ANPCyT (PICT2014-3266 y PICT2017-2034) por el apoyo financiero.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

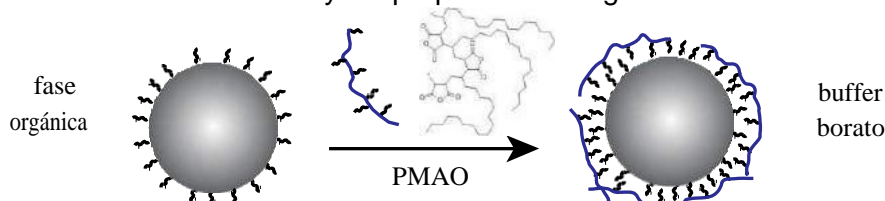
D14 - HIDROFILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 MEDIANTE LA FORMACIÓN DE ENSAMBLADOS CON UN POLÍMERO ANFIFÍLICO

Lavorato Gabriel¹, Azcárate Julio², Ceolín Marcelo¹, Winkler Elin², Vericat Carolina¹, Fonticelli Mariano¹

1. Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP-CONICET), 64 y diag. 113, La Plata.
2. Centro Atómico Bariloche (CAB), CONICET, Av. Bustillo 9500, Bariloche.
vericat@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

La obtención de coloides de nanopartículas (NPs) magnéticas estables en fase acuosa requiere un excelente control de la síntesis y funcionalización de las mismas. Una opción consiste en sintetizar NPs con un *capping* hidrofóbico y formar ensamblados con un polímero anfifílico que, al interactuar con el recubrimiento de las NPs y dejar expuestos los grupos polares, les confieren estabilidad en medio acuoso y permiten una funcionalización posterior, tal como se muestra en el esquema de la figura. Si bien se han reportado protocolos exitosos en este sentido(1), aún no han sido estudiadas en profundidad las condiciones de formación de los ensamblados ni su impacto sobre las características de los coloides y las propiedades magnéticas de los mismos.



Resultados y conclusiones

En este trabajo preparamos NPs de Fe_3O_4 monodispersas recubiertas por cadenas alquílicas mediante el método de Sun *et. al.*(2) y estudiamos su encapsulamiento y transferencia a fase acuosa con el polímero anfifílico poli(anhídrido maleico-alt-octadeceno) (PMAO). Las NPs hidrofóbicas presentan un tamaño de 8.5 ± 0.9 nm según los resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y una respuesta superparamagnética con una magnetización de saturación de 75 emu/g a temperatura ambiente. Con el objetivo de definir las condiciones ideales de formación de los ensamblados estudiamos múltiples variantes, incluyendo la densidad del *capping* inicial de las NPs, las características del buffer en el que son resuspendidas, las condiciones de agitación y temperatura, así como la concentración de PMAO durante el proceso. Mediante termogravimetría y dispersión de luz dinámica (DLS) encontramos que el exceso de *capping*, las condiciones intermedias de pH (entre 9 y 10) y temperaturas de 60 °C favorecen la formación de ensamblados NP-polímero estables en fase acuosa a partir de una concentración mínima de monómero de 10 unidades/nm². La combinación de estudios de dispersión de rayos X a bajo ángulo, DLS y TEM sugiere que luego de la purificación y resuspensión del material se obtiene una dispersión coloidal en la que predominan ensamblados NP-polímero individuales.

Referencias

- 1) Hühn J. *et. al. Chem. Mater.*, **2016**, 29(1), 399.
- 2) Wu L. *et. al. Chem. Rev.*, **2016**, 116(18), 10473.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D15 - NANOESTRUCTURAS ESFERICAS NÚCLEO-CÁSCARA CON RESONANCIAS PLASMÓNICAS SINTONIZABLES

Paredes María Y.¹ y Scarpettini Alberto F.^{1,2}

¹ Grupo de Fotónica Aplicada, Facultad Regional Delta, Universidad Tecnológica Nacional, San Martín 1171, Campana, Argentina

² CONICET

mparedes@frd.utn.edu.ar

Introducción

Las nanopartículas constituidas por un núcleo dieléctrico rodeado por una capa metálica forman una clase de nanoestructuras con notables propiedades ópticas. Sus resonancias de plasmones superficiales derivan del acoplamiento de las resonancias de esfera y cavidad, y son dependientes de la geometría, de las dimensiones interna y externa de su envoltura metálica, del material que las componen y del entorno. La absorción y dispersión óptica es intensa y puede abarcar una región notablemente grande del espectro electromagnético, desde frecuencias ultravioletas, visibles hasta el infrarrojo cercano.

Resultados y Conclusiones

En este trabajo se desarrolla un protocolo, para obtener estructuras esféricas del tipo núcleo-cáscara, de sílice y oro, con resonancias sintonizables, para ser usadas como plataformas de sensado molecular ultrasensible. Por un lado, se optimizan métodos de síntesis de nanoesferas de sílice [1] con control de tamaño y de semillas de oro [2], con adsorción simultánea sobre la superficie [3] de las nanoesferas de sílice. Por otro lado, se comparan dos agentes reductores [4] y se estudian las condiciones para inducir la deposición de oro [5] sobre las semillas y obtener una capa metálica cerrada que envuelve el núcleo dieléctrico. Se determinan las condiciones de reacción y el agente reductor para la coalescencia de los grupos adsorbidos en la superficie y a su vez, la formación de una capa compacta que permite el acoplamiento de las resonancias de esfera y cavidad. Con la variación del diámetro del núcleo y el espesor de la envoltura, sintonizamos sus frecuencias plasmónicas desde el visible hasta el infrarrojo cercano en el espectro electromagnético. Los espectros de extinción obtenidos se correlacionan muy bien con los espectros que se obtienen numéricamente con la teoría de Mie y las imágenes de microscopía electrónica.

Referencias

- 1) Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., J. Colloid Interface Sci., **1968**, 26, 62-69.
- 2) Duff, D. G., Baiker, A., Edwards, P. P., Langmuir, **1993**, 9, 2301-2309.
- 3) Scarpettini, A. F., Pellegrini, N., Bragas, A. V., Opt. Commun, **2009**, 282 (5), 1032–1035.
- 4) Wang, R., Ji, X., Huang, Z., Xue, Y., Wang, D., Yang, W. J. Phys. Chem.C, **2016**, 120, 377–385.
- 5) Brinson, B. E., Lassiter, J. B., Levin, C. S., Bardhan, R., Mirin, N., Halas, N. J. Langmuir, **2008**, 24, 14166–14171.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D16 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS ÓXIDO DE HIERRO-ORO

Mercadal Pablo, Coronado Eduardo y Encina Ezequiel

INFIQC, UNC, CONICET. Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Pabellón Argentina Ala I - 2° Piso, Ciudad Universitaria 5000, Córdoba, Argentina.
ezencina@fcq.unc.edu.ar

Introducción. Las nanoestructuras híbridas (NHs) compuestas por óxidos de hierro ferrimagnéticos y metales nobles presentan la propiedad de interactuar fuertemente con la luz y de fotocalizar reacciones químicas de relevancia ambiental y energética, tales como la degradación de contaminantes. Además, una de las ventajas que posee este tipo de fotocalizadores heterogéneos nanoestructurados es que pueden ser recuperados de una dispersión aplicando un campo magnético externo. En este trabajo, se prepararon NHs compuestas por Fe_3O_4 y Au implementando métodos húmedos de síntesis. La caracterización estructural y morfológica de las NHs obtenidas así como el material de partida se realizó empleando microscopía TEM, SEM y XRD. Además, también se evaluó la capacidad de las NHs formadas para fotodegradar azul de metileno comparando los resultados con el Fe_3O_4 .

Resultados. El agregado del reductor NaBH_4 y el precursor HAuCl_4 en cantidades controladas a una dispersión coloidal de nanopartículas Fe_3O_4 previamente preparadas, da lugar a la formación de NHs. Mediante microscopías TEM y SEM pudo determinarse que las NHs Fe_3O_4 -Au sintetizadas consisten en nanopartículas de Fe_3O_4 aproximadamente esféricas con un tamaño medio de 80 nm, decoradas por nanopartículas de Au de entre 5 y 20 nm de tamaño. La identidad química de estos materiales se verificó mediante XRD. La formación de las NHs es evidenciada por la aparición de una banda en el espectro de absorción centrada en 530 nm, la cual se atribuye a la excitación de la resonancia plasmónica de las nanopartículas de Au. Las propiedades fotocatalíticas de las NHs formadas fueron evaluadas mediante espectroscopía UV-visible, midiendo la disminución del pico de absorción de azul de metileno a 663 nm con el tiempo de irradiación, iluminando la muestra con una lámpara de Hg.

Conclusiones. Se implementó un método simple de síntesis que permite obtener NHs Fe_3O_4 -Au en solución acuosa con distribuciones de forma y tamaños relativamente estrechas. Las NHs obtenidas presentan propiedades tanto plasmónicas como magnéticas. Además, las NHs permiten fotodegradar el azul de metileno con mayor rapidez en comparación con las nanopartículas de Fe_3O_4 . Este efecto se atribuye, en principio, a incrementos de campo cercano como consecuencia de la excitación de las resonancias plasmónicas, que a su vez producen un aumento en la absorción de luz por parte del componente Fe_3O_4 .



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D17 - NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 RECUBIERTAS CON ÁCIDOS ORGÁNICOS PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN MEDIOS ACUOSOS

Marquina Belen¹, Peralta Marcos², Savini Mónica¹, Carlos Luciano² y Parolo María¹

¹Centro de Investigaciones en Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología del Comahue, CITAAC (CONICET-UNCo), Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 Neuquén (8300), Argentina.

²Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-UNCo), Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 Neuquén (8300), Argentina.
marcos.peralta@probien.gob.ar

Introducción. En los últimos años se ha incrementado el uso de sustancias que impactan negativamente en la calidad de los recursos hídricos. Se han detectado en diversas matrices ambientales contaminantes orgánicos, incluyendo agroquímicos, hidrocarburos y derivados y, más recientemente, contaminantes emergentes, como fármacos y productos de cuidado personal. Esta situación hace necesario aplicar tecnologías que permitan reducir la contaminación en matrices acuosas. De los varios tratamientos de aguas conocidos, la adsorción se presenta como una de las alternativas más atractivas debido a su eficiencia, simplicidad y bajo costo. El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar nanoadsorbentes magnéticos, caracterizarlos mediante diversas técnicas fisicoquímicas (FTIR, TGA, DRX, Potencial Z y TEM) y evaluar su aplicación en la remoción de contaminantes orgánicos hidrofóbicos.

Resultados. Se prepararon nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) recubiertas con diferentes ácidos orgánicos: ácido oleico (OA), ácido esteárico (SA) y ácido benzoico (BA) mediante una modificación del método de coprecipitación. A los materiales obtenidos se los denominó Fe_3O_4 -OA, Fe_3O_4 -SA y Fe_3O_4 -BA. A partir de los resultados de caracterización se observó que los materiales presentan bandas características en sus espectros FTIR que evidencian un anclaje bidentado entre el grupo carboxilato de los ácidos orgánicos y el grupo superficial Fe-OH de la magnetita. El difractograma de rayos X sugiere que la fase cristalina formada corresponde a magnetita. El rendimiento en el recubrimiento orgánico se cuantificó por pérdida de masa mediante TGA, resultando para todos los materiales mayor al 26%. El Potencial Z de los nanoadsorbentes se registró entre pH 2 y 12, y los puntos isoeléctricos determinados oscilaron entre pH 3 y 7. Se evaluó el efecto de la masa de adsorbente (50-500 mg L^{-1}) para los tres materiales utilizando antraceno (ANT) como contaminante modelo (300 $\mu\text{g L}^{-1}$). Se registró la isoterma de adsorción de ANT sobre Fe_3O_4 -OA en modo *batch* a 22 °C. A partir del ajuste de los datos experimentales con el modelo de Langmuir se calculó la capacidad de adsorción máxima ($q_m = 5,5 \times 10^3 \mu\text{g ANT g}^{-1}$) y la constante de Langmuir ($K_L = 0,035 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$).

Conclusiones. Los nanoadsorbentes se prepararon mediante una metodología sencilla y económica, mostraron una alta capacidad de remoción de ANT y se separaron eficazmente del medio acuoso. Estos resultados, muestran a las nanopartículas magnéticas recubiertas con ácidos orgánicos como una potencial alternativa en la remoción de contaminantes orgánicos hidrofóbicos en aguas.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

D18 - BIONANOPARTICULAS FOTOSENSIBILIZADORAS OBTENIDAS
POR FOTOENTRECruzAMIENTO DE LISOZIMA POR PUENTES DI-
TIROSINA

Rey Valentina¹, Dorado Luis², Abatedaga I¹, Moran Vieyra, Faustino E.¹, Fernández Juan M.¹, Borsarelli Claudio D.¹

¹ Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC), CONICET, Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), RN9, Km 1125, G4206XCP, Santiago del Estero, Argentina.

² Facultad de Agronomía y Agroindustrias. UNSE. Av. Belgrano (S) 1912. 4200 valentinarey1@gmail.com

Introducción: las proteínas son las macromoléculas más abundantes y reactivas en los sistemas biológicos. Los procesos de -estrés oxidativo traen como consecuencia una gran variedad de modificaciones en la estructura de las proteínas que pueden disparar diversos procesos patológicos. Una de estas modificaciones involucra la recombinación de dos radicales tirosilos (Tyr[•]) para generar el dímero covalente di-tirosina (Tyr₂), un cromóforo en el péptido capaz de absorber radiación UVB y emitir fluorescencia en el azul, y actuar como fotosensibilizador generando oxígeno singulete (¹O₂), una de las especie reactivas de oxígeno (ERO), con elevada capacidad difusiva y oxidativa de diversas moléculas biológicas, lo que le confiere potenciales aplicaciones terapéuticas o de remediación.

Resultados: se estudió el foto-entrecruzamiento de lisozima (LZ, 14.3 kDa, diámetro hidrodinámico $d_h = 4,11$ nm) en buffer fosfato neutro utilizando el complejo rutenio(II)tris-bipiridina ([Ru(bpy)₃]²⁺) como fotosensibilizador con luz LED azul (462±14 nm) en presencia de S₂O₈²⁻ como donante electrónico sacrificial, para la generación primaria de Tyr[•] y por recombinación (Tyr₂) (Figura 1A). La fotorreacción genera la progresiva formación de oligómeros proteicos covalentes, los cuales se purificaron mediante una columna cromatográfica de intercambio catiónico HiTrap SP/HP y se caracterizaron mediante SDS-PAGE y dispersión de luz dinámica (DLS) (Figura 1B y 1C), identificando la formación de bionanopartículas ($d_h = 6-14$ nm) con PM múltiples de LZ monomérica (ej: LZ₂, LZ₃,..., LZ₆). Estas bionanopartículas al ser irradiadas con UVB (320-370 nm) generan ¹O₂ con un 20% de rendimiento cuántico.

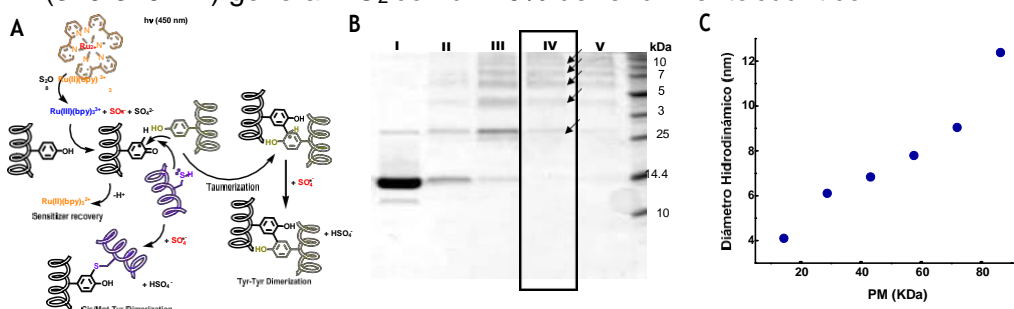


Figura 1: (A) Esquema de entrecruzamiento fotosensibilizado. (B) SDS-PAGE de fracciones de elución indicando fracciones de oligómeros analizadas por DLS (C).

Conclusiones: se utilizó una reacción de fotosensibilización con luz visible para generar oligómeros de LZ nanoscópicos y solubles unidos por puentes Tyr₂, que a su vez al ser irradiados con UVB son bionanopartículas fotosensibilizantes.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D19 - SÍNTESIS A BAJA TEMPERATURA DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO. CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA

Runco Leal Verónica¹, Navarro María Carolina¹, Romero Cintia² y Gómez María Inés¹.

¹Instituto de Química Inorgánica. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia.
Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho N° 471, 4000 Tucumán, Argentina

²PROIMI, Av. Belgrano y Pasaje Caseros, 4000 Tucumán, Argentina
verorunco@gmail.com

Introducción: El óxido de zinc es un conocido semiconductor de tipo n con un amplio intervalo de banda (3.3–3.6 eV) y gran energía de enlace de excitación (60 meV) a temperatura ambiente [1]. Estas características le confieren capacidades diversas como transparencia óptica, conductividad eléctrica, piezoelectricidad y actividad fotocatalítica, entre otras. Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO-NPs) son muy estudiadas debido a su aplicación en diversos campos, como celdas solares, catálisis, sensores de gases, pinturas, barnices, plásticos, láser, dispositivos optoelectrónicos y productos farmacéuticos. Además las ZnO-NPs han mostrado propiedades antimicrobianas para las cuales el método de preparación, cristalinidad y el tamaño de partícula, resultan un factor importante [2].

Objetivos: Este trabajo propone la síntesis a partir de la descomposición térmica de un complejo precursor, caracterización y el estudio de una propiedad antimicrobiana de ZnO-NPs.

Resultados: El complejo de $Zn[Zn(CN)_4]$ fue sintetizado en dos etapas usando como reactivos KCN, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ y $K_2[Zn(CN)_4]$. El mismo fue identificado y caracterizado por: espectroscopia infrarroja (IR), difracción de rayos X de polvo (DRXP), análisis térmico diferencial (DTA), termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las ZnO-NPs se obtuvieron por la técnica de descomposición térmica a partir del complejo $Zn[Zn(CN)_4]$ como precursor [3]. El calentamiento se realizó en atmósfera oxidativa a 500 °C durante 5 h, las ZnO-NPs fueron caracterizadas por las técnicas antes mencionadas y el tamaño de los cristales estimado por SEM. El TGA y DTA, permitieron determinar la temperatura óptima para la descomposición térmica del complejo para la obtención de las ZnO-NPs. Las propiedades antimicrobinas fueron comprobadas por la determinación de la Concentración Mínima Inhibidora (CIM) en medio sólido en cepas de *Candida* sp patógenas.

Conclusiones: El método de descomposición térmica de complejos inorgánicos, es una excelente elección para la obtención de nanopartículas de óxido de zinc con alto grado de pureza y tamaño uniforme de partículas. Las ZnO-NPs obtenidas presentaron actividad antimicrobiana frente a cepas de *Candida* sppatógenas.

Referencias:

- 1) Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 81, 536-551.
- 2) Sirelkhathim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., ... & Mohamad, D. *Nano-Micro Letters*, **2015**, 7(3), 219-242.
- 3) Leal, V. R., Navarro, C., Bridoux, G., Villafuerte, M., & Gómez, M. I. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2018**, 1-10.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D20 - ESTUDIO DE LA TERMO-RESPUESTA EN NANOSISTEMAS HÍBRIDOS COMPLEJOS

Penelas María Jazmín^{1,2}, Contreras Cintia Belén^{1,3}, Angelomé Paula², Velasco Manuel^{4,5}, Wolosiuk Alejandro², Soler Illia Galo¹, Azzaroni Omar³.

¹ Instituto de Nanosistemas. UNSAM-CONICET. Av. 25 de Mayo 1021. San Martín, Bs. As., Argentina

² Gerencia Química, CAC-CNEA-CONICET. Av. Gral. Paz 1499. San Martín, Bs. As., Argentina.

³ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas. UNLP-CONICET. Diagonal 113 y 64 S/N La Plata, Bs. As., Argentina.

⁴ Facultad de Matemática Física, Astronomía y Computación, UNC, Medina Allende s/n, Córdoba, Argentina.

⁵ Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG)-CONICET, Medina Allende s/n, Córdoba, Argentina.

Email: ccontreras@unsam.edu.ar

Las propiedades ópticas únicas del plasmón de resonancia (LSPR), junto con la alta especificidad de reconocimiento biomolecular, permiten que las nanopartículas de oro (Au NPs) puedan tener distintas aplicaciones en nanomedicina.¹ Además, la modificación superficial de Au NPs recibe gran interés ya que, no solo pueden llevar a una mejora de sus propiedades, sino también a la construcción de nanosistemas híbridos inteligentes. En el caso de Au NPs funcionalizadas con polímeros responsivos a estímulos, su banda LSPR puede ser modulada por un estímulo externo como calentamiento, luz y pH.² En este trabajo, se propuso el desarrollo de un nuevo nanosistema híbrido complejo e inteligente y la evaluación exhaustiva de sus propiedades, así como también un estudio de su respuesta a estímulo.

El nanosistema híbrido complejo (NHC) se preparó a partir de Au NPs, las cuales fueron modificadas con una primera capa de SiO₂ (Au@SiO₂), a la que se le injertó un polímero termo-responsivo, poly(N-isopropilamida), PNIPAm. La capa de SiO₂ brinda estabilidad a las Au NPs, y permite una fácil incorporación del polímero mediante su injerto vía fotopolimerización. Los NHC fueron caracterizados a través de FTIR, UV-Vis, TGA e imágenes de TEM, mientras que, su termo-respuesta fue evaluada por DLS y H¹-RMN. Se corroboró la preparación exitosa del NHC (Au@SiO₂)-g-PNIPAm, usando UV-Vis se observó el LSPR característico de Au NPs a 529 nm, mientras que en los espectros de FTIR se detectaron las señales características de PNIPAm a 1650 y 1540 cm⁻¹, correspondiente a un porcentaje de injerto de 3,5 %, calculado por TGA. Por otra parte, la termo-respuesta del NHC se registró mediante DLS, donde el diámetro hidrodinámico (Dh) fue de 134 nm a 10 °C, disminuyendo a 113 nm a 40 °C (encima de la LCST). Además, se realizaron estudios de H¹-RMN evaluando los valores de relajación del agua T2, detectando un incremento paulatino en T2 en función de la temperatura, lo cual indicaría menor interacción entre agua y polímero al pasar la LCST. Por último, se encuentra bajo estudio la variación de Dh irradiando al NHC con un láser a 532 nm, de manera tal de producir la transición en las cadenas de PNIPAm mediante el calentamiento obtenido por la irradiación de Au NPs en su LSPR.

Referencias

- 1- Shotaro, I.; Hiroyasu, N.; Seiya, K. *J Photobio A* 2013, **252**, 37– 45.
- 2- Chunhua, L.; Qiuqing, D.; Meijuan, Q.; Hong, Z. *Chem Phys Lett* 2016, **664**, 89–95.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D21 - ESTUDIO DE PIROXICAM INCORPORADO EN NANOPARTICULAS LIPÍDICAS MODIFICADAS CON ACIDO ACETILSALICÍLICO

Otarola Jessica¹, Cobo Solis Airam¹, Correa N. Mariano¹ y Molina Patricia G¹.

1. Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta Nacional 36
KM. 601, Río IV, Córdoba.

pmolina@exa.unrc.edu.ar

Introducción: Los portadores lipídicos nanoestructurados (NLCs) representan una clase de nanopartículas lipídicas aplicada al transporte de fármacos¹. En el presente trabajo se estudió la liberación del antiinflamatorio piroxicam (PX) incorporado en un sistema de NLCs modificado con ácido acetilsalicílico (AAS). Se propone el estudio de la influencia de AAS sobre la liberación de PX.

Resultados: El sistema sin modificar se estudió previamente por voltamperometría de onda cuadrada (VOC). Esta técnica se seleccionó considerando su alta sensibilidad, su reciente aplicación en sistemas organizados² y la electroactividad de PX³. En dicho sistema la liberación de PX alcanzó un porcentaje del 58%². En base a los resultados obtenidos se propuso el estudio del mismo sistema, pero modificado con AAS con el objetivo de lograr un mayor porcentaje de liberación del fármaco. Se trabajó con diferentes concentraciones de AAS. Los perfiles de liberación obtenidos mostraron una mayor liberación de PX en tiempos marcadamente más cortos. Se encontró que el porcentaje y el tiempo de liberación están relacionados con la concentración de AAS utilizada (Fig. 1).

Conclusiones: La modificación del sistema provocó un aumento del porcentaje de liberación de la droga acortando, a su vez, los tiempos de análisis. La determinación cuantitativa de PX se realizó de forma rápida y usando poco volumen de solventes, ventajas entre otras que presenta la VOC respecto a las técnicas convencionales con las que se estudia la liberación de fármacos.

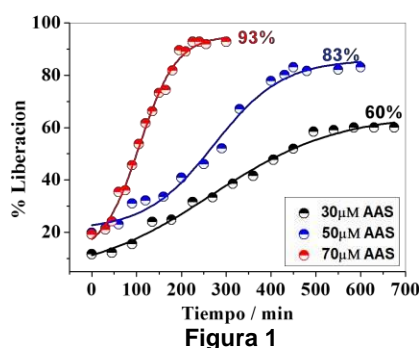


Figura 1

Referencias

- 1) Beloqui A., Solinís M. A., Rodríguez-Gascón A., Almeida A. J., Preat V., *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, **2016**, 12, 143–161.
- 2) Otárola J., Garrido M., Correa N. M., Molina P. G., *ChemPhysChem.*, **2016**, 17, 2322 – 2328
- 3) Torriero A. A. J., Tonn C. E., Sereno L., Raba J., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, **588**, 218-225.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

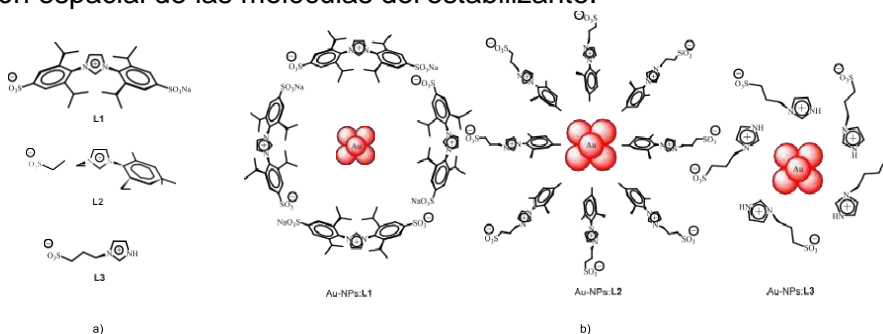
D22 - ESTUDIO FISIQUÍMICO DE SALES DE IMIDAZOLIO SULFONADAS COMO ESTABILIZANTES DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

Monti Gustavo A.¹, Correa N. Mariano¹, Falcone R. Darío¹, Moyano Fernando¹ y
Silbestri Gustavo F.².

¹ Departamento de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta Nacional. 36 – Km 601. Río Cuarto, Córdoba, Argentina. ² Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-CONICET, Av. Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, ARGENTINA.

Email: gmonti@exa.unrc.edu.ar

Introducción: En los últimos años se ha descubierto que derivados de imidazol pueden actuar como medio de preparación y estabilización de nanopartículas metálicas (M-NPs), sin necesidad de utilizar un estabilizante tradicional. En este sentido, un grupo de sales de imidazolio zwitterionicas sulfonadas sintetizadas en nuestro laboratorio, **L1**, **L2** y **L3** (Figura a) mostraron ser estabilizantes muy efectivos para nanopartículas de oro (Au-NPs) en agua¹. ¿Cuál es la fuerza y naturaleza de la interacción entre Au-NPs y el estabilizante?, ¿cuál es la orientación de las sales de imidazolio y el grado de cobertura de las Au-NPs? son preguntas que se responden en el presente trabajo. La caracterización fisicoquímica de las Au-NPs se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protón (¹H-NMR) y termogravimetría (TG). **Resultados:** Los datos espectroscópicos muestran que las sales de imidazolio interactúan electrostáticamente con la superficie del oro a través del anillo imidazólico. La orientación de los grupos sulfonato y la cadena alifática tienen un papel fundamental en la fuerza de interacción entre la Au-NP:estabilizante y, en consecuencia, la estabilidad de las Au-NPs dispersas en agua (Figura b); mientras que el grado de cobertura de las Au-NPs depende de la disposición espacial de las moléculas del estabilizante.



Conclusiones: Se determinó que los grupos isopropilo de **L1** actúan como barrera estérica, lo cual perturba la interacción entre Au-NPs:**L1** e impide que el estabilizante se aproxime a las Au-NPs. Por otro lado, el grado de cobertura de las Au-NPs es mayor para **L2** y **L3**, en comparación con **L1**. Así mismo se detectó para **L3** una mayor proximidad de la cadena alifática en la superficie de las Au-NPs, lo que indica que la orientación y cobertura de las Au-NPs es diferente en comparación con **L2**. Actualmente, se está estudiando el poder catalítico de las mismas, en reacciones químicas modelos llevadas a cabo utilizando agua como solvente.

Referencias:

- 1) Monti, G. A., Fernández, G. A., Correa, N. M., Falcone, R. D., Moyano, F., Silbestri, G. F., *R. Soc. Open Sci.*, **2017**, 4 (7).



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D23 - FOTONES MÚLTIPLES INFRARROJOS: AJUSTANDO LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS "UPCONVERTING".

Parra-Florez Loreiny¹, Torresan Ma. Fernanda², Etchenique Roberto¹, Sorbello Cecilia¹

¹INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Pabellon 2, Ciudad Universitaria, AR-1428 Buenos Aires, Argentina

²Gerencia Química, CNEA, CONICET. Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina
lparraflor@ gmail.com

Introducción: Las nanopartículas 'Upconverting' (UCNPs) contienen iones de tierras raras que son capaces de absorber luz IR (980 nm) para poblar estados que usualmente emiten en el rango visible con intensidades de excitación hasta 6 órdenes de magnitud menores que las necesarias para la excitación bifotónica convencional, permitiendo el uso de módulos láser de bajo costo. Este proceso se denomina -upconversion. En este trabajo se muestra la síntesis de nanopartículas de upconversion a través de la metodología solvotermal [1] y su caracterización morfológica, óptica y estructural. Las UCNPs obtenidas pueden servir como sondas analíticas [2], de microscopía [3], o en el campo de la liberación fotoinducida de fármacos [4].

Resultados: Mediante la metodología de síntesis solvotermal se obtuvieron UCNPs core shell de NaYF₄: Er³⁺ (2%); Yb³⁺ (35%) @ NaYF₄ en fase cristalina hexagonal con alto grado de monodispersión de tamaños. Dichas partículas presentan luminiscencia en el rango espectral visible al ser irradiadas con un láser en el IR cercano (980 nm). Variando la temperatura final de síntesis se lograron obtener partículas con tamaños y propiedades ópticas diferentes. Por otro lado se modificó la química superficial de las partículas obtenidas, inicialmente estabilizadas con oleato (hidrofóbicas), para llevarlas a medios acuosos mediante su estabilización con citrato [5]. Se emplearon las partículas obtenidas en la técnica de microscopía multifotónica.

Conclusiones: Se lograron sintetizar nanopartículas 'Upconverting' con brillos que aumentan con el tamaño de partícula que varían entre moderados y buenos. Las UCNPs sintetizadas pueden aplicarse a toda la gama de actuadores y sensores que están desarrollándose en el grupo de investigación.

Referencias

- 1) He, S.; Krippes, K., Ritz, S.; Chen, Z.; Best, A.; Butt, H.J.; Mailänderab, V.; Wu, S., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 431-434.
- 2) Hao, S.; Chen, G.; Yang, C., *Theranostic*, **2013**, 3, 331-345.
- 3) Sorbello, C.; Etchenique, R., *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 1861-1864.
- 4) Lee, G.; Park, Y. I., *Nanomaterials*, **2018**, 8, 511.
- 5) Kong, W.; Sun, T.; Chen, B.; Chen, X.; Ai, F.; Zhu, X.; Li, M.; Zhang, W.; Zhu, G.; Wang, F., *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 872-877.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D24 - INFLUENCIA DE LA POLARIDAD DEL SOLVENTE SOBRE LAS MEDIDAS DE FOTOCORRIENTE DE ESTRUCTURAS NANOTUBULARES DE TiO₂ SENSIBILIZADAS CON QUANTUM DOTS DE CdTe

Asenjo Andrés, Benavente Llorente Victoria, Linarez Pérez Omar, Iglesias Rodrigo

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina Allende, 5000 Córdoba, Argentina.
a.a.senjo88@gmail.com

Introducción

Los electrodos de TiO₂ de estructura nanotubular son ampliamente utilizados en diferentes aplicaciones como en catálisis, baterías y soporte para celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QDSSC). Este óxido nanoestructurado además de absorber fotones en el rango UV proporciona una alta área superficial para soportar un sensibilizador óptico visible. Una forma sencilla de sensibilizar es por el método de adsorción directa que consiste en sumergir la membrana del óxido nanoestructurado en una dispersión coloidal de puntos cuánticos (Qdots), previamente sintetizados, durante determinados intervalos de tiempo, en donde la exposición del sistema sensibilizado en solventes de diferente polaridad tiene un rol fundamental en el equilibrio de adsorción y en las medidas de fotocorriente (1). En el presente trabajo se reporta el efecto de exposición de los nanotubos sensibilizados con Qdots de CdTe en solventes de distintas polaridades sobre la respuesta de fotocorriente.

Resultados

La sensibilización de los nanotubos de TiO₂ con dispersiones coloidales de Qdots de CdTe en tolueno se realizó por adsorción directa. Este proceso se caracterizó mediante la cuantificación de isotermas de adsorción utilizando espectrofotometría y paralelamente con el registro de las fotocorrientes obtenidas por irradiación visible del fotoánodo. Las medidas de fotocorriente se realizaron utilizando un filtro UV para visualizar la respuesta solo en el espectro visible de los nanotubos ya sensibilizados, después de haber sido expuestos a solventes puros y a mezclas de solventes con distintas polaridades en un rango de constante dieléctrica de ($d=\epsilon/\epsilon_0$) 2,5 hasta 10, aproximadamente. Del análisis de los resultados de fotocorriente obtenidos, se destaca que en el caso de los fotoánodos expuestos a solventes de mayor polaridad (ej.: acetonitrilo) se produce un aumento de un 500% de la fotocorriente estacionaria, con respecto a los fotoánodos expuestos a solventes de menor polaridad (ej.:tolueno).

Conclusión

El aumento de la polaridad del solvente produce un aumento en la eficiencia de conversión de fotoánodos de CdTe|TiO₂, probablemente debido a la pérdida parcial de ligando de los puntos cuánticos, lo cual mejora el contacto entre el QDots y la superficie de TiO₂.

Referencias

- 1) Torresan, M., Baruzzi, A., Iglesias, R., *Sol. Mat*, **2017**, 164, 107-113.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

D25 - HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL) INTERCALADOS CON CIPROFLOXACINA (CIP): SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Lopez Nicolás, Luengo Carina, Avena Marcelo

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-
CONICET. Bahía Blanca, Av. Alem 1253,
nicolas.lopez@uns.edu.ar

RESUMEN

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son arcillas que se consideran una de las matrices inorgánicas más prometedoras para la distribución en medios biológicos de drogas farmacéuticas debido a su baja toxicidad, alta capacidad de reserva y elevada captación celular. La estructura de los HDL se basa en una red bidimensional plana compuesta de láminas de hidróxidos de iones metálicos di y trivalentes. La sustitución isomórfica de algunos iones divalentes por iones trivalentes da lugar a una carga positiva residual en la red, la cual es balanceada con aniones intercambiables y moléculas de agua colocadas en el espacio interlaminares. Estos compuestos tienen la fórmula general $[M_x^{2+}M_y^{3+}(\text{OH})_{2(x+y)}]A_{y/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} es el ión metálico divalente, M^{3+} es el ión metálico trivalente, y A^{n-} es el anión. Debido a su capacidad de intercambio aniónico, los HDL pueden intercalar entre sus láminas compuestos farmacéuticos cargados negativamente, permitiendo la posterior liberación controlada de los mismos^[1].

En este trabajo se sintetizaron dos HDL de Mg(II) y Al(III) intercalados con ciprofloxacina (CIP), droga utilizada para el tratamiento de infecciones bacterianas. La síntesis se llevó a cabo por el método de coprecipitación a pH 9 con una relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 2:1$, en presencia de dos concentraciones diferentes de CIP, con el objeto de obtener dos complejos CIP-HDL con distinto contenido de droga. Los sólidos se caracterizaron mediante DRX, FTIR, TEM, mediciones de potencial zeta, análisis térmico y por análisis elemental (C, H, N). Se determinó la estabilidad (por ensayos de cinética de disolución de Mg) de los sólidos en medio acuoso a diferentes pH (3-9). Se realizaron cinéticas de liberación del fármaco en el rango de pH 3-9 a 25°C.

La síntesis resultó en una muestra de CIP-HDL con un contenido de CIP de 1.47 mmol/gr y en otra muestra con un contenido de 1.97 mmol/g. Los análisis de IR y DSC confirmaron la presencia de CIP en las muestras sintetizadas. La caracterización por DRX reveló los picos típicos de un HDL, pero con un desplazamiento del plano 003, confirmando que el antibiótico se encuentra intercalado.

A través de las cinéticas de disolución de los sólidos y la liberación del fármaco se pudo observar una correlación, concluyendo que la liberación del fármaco se produce principalmente por la disolución de la estructura del HDL. Esta velocidad de disolución aumentó a medida que se disminuía el pH del medio.

Palabras Clave: arcillas, liberación, fármacos.

Referencias

[1] Chakraborty M., Dasgupta S., Bose P., Misra A., Mandal T.K., Mitra M., Chakraborty J., Basu D. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, 72, 779-783.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D26 - SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE PEQUEÑOS CLÚSTERES DE PLATA FOTOLUMINISCENTES

Taccone, Martín,^{1,2} Molina, Franco;^{1,2} Fernandez, Ariel;¹ Gustin, Ignacio;^{1,2} Dassie, Sergio¹ y Pino, Gustavo^{1,2}

¹INFIQC (CONICET - UNC), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, ²Centro Láser de Ciencias Moleculares, UNC, Ciudad Universitaria, X5000IUS Córdoba, Argentina mtaccone@fcq.unc.edu.ar

gpino@fcq.unc.edu.ar

Introducción

En los últimos años, ha surgido un gran interés en estudiar nanoclusters de plata de pocos átomos (AgNCs) debido tanto a sus propiedades únicas como emisores fluorescentes como por su amplio rango de potenciales aplicaciones.¹ Recientemente, López-Quintela y col. sintetizaron, por métodos electroquímicos, AgNCs de dos y tres átomos de Ag en agua y libre de estabilizantes.² Estos AgNCs son altamente fluorescentes y de gran estabilidad en el tiempo, a pesar de no contar con un ligando o matriz estabilizante. Si bien ya se han realizado importantes estudios de sus propiedades anticancerígenas³ y antibacterianas⁴ aún es necesaria una caracterización de sus propiedades fotofísicas.

Resultados

Se realizó la síntesis electroquímica de los AgNCs utilizando el método de López-Quintela y col.¹ Los análisis por fluorescencia 2D mostraron la presencia de tres tipos de clústeres, a diferencia de lo observado previamente por López-Quintela y colaboradores.¹ Los mismos, fueron asignados por espectrometría de masas de alta resolución a Ag_2 , Ag_3^+ y Ag_4^{2+} . Se realizó una deconvolución del espectro de fluorescencia de la mezcla mediante espectroscopía de emisión resuelta en el tiempo (TRES) que permitió obtener el espectro de fluorescencia de cada clúster individual como también los correspondientes tiempos de vida de estado excitado. Para apoyar esta caracterización, mediante cálculos teóricos, se optimizaron las estructuras y calcularon los espectros de excitación de cada clúster, los cuales se compararon con los espectros de excitación experimentales obteniendo una buena correlación.

Conclusiones

Mediante espectrometría de masas y espectroscopía UV-Vis y de fluorescencia 2D y resuelta en el tiempo se lograron caracterizar las propiedades espectroscópicas de pequeños clústeres de plata sintetizados electroquímicamente. Por otro lado, los espectros de excitación obtenidos mediante cálculos teóricos de las estructuras optimizadas mostraron buena correlación con los datos experimentales.

Referencias

- 1) Choi, S., Dickson, R. M. y Yu, J. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 1867 – 1891.
- 2) Buceta, D.; Busto, N.; Barone, G.; Leal, J. M.; Domínguez, F.; Giovanetti, L. J.; Requejo, F. G.; García, B.; López-Quintela, M. A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 54 (26), 7612–7616.
- 3) V. Porto, E. Borrajo, D. Buceta, C. Carneiro, S. Huseyinova, B. Domínguez, K. J. E. Borgman, M. Lakadamyali, M. F. García- Parajo, J. Neissa, T. García- Caballero, G. Barone, M. C. Blanco, N. Busto, B. García, J. M. Leal, J. Blanco, J. Rivas, M. A. López- Quintela, F. Domínguez, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1801317.
- 4) J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramírez y M.J. Yacaman. *Nanotechnology.* **2005**, 10, 2346-2353.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D27 - ESTUDIOS DE ESTABILIDAD DE PARTÍCULAS DE MIL-125-NH₂ EN MEDIOS ACUOSOS Y FOTOGENERACIÓN VISIBLE DE LA COENZIMA NADH

Isla Naveira Rocío¹, Botta Pablo², Churio María S.^{1,3} y Aquirre Matías E.^{1,3}

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP), Funes 3350, (7600) Mar del Plata, Argentina.

² INTEMA (CONICET-UNMDP), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina. ³

IFIMAR (CONICET-UNMDP), Funes 3350, (7600) Mar del Plata, Argentina.

meaguirre@mdp.edu.ar

Introducción: La catálisis enzimática permite la obtención de especies de alto valor agregado con bajo costo energético y alta especificidad. Sin embargo, su aplicación práctica requiere el desarrollo de métodos eficaces de inmovilización que faciliten la reutilización y el diseño de sistemas de regeneración de coenzimas, esenciales para la operación de los biocatalizadores. Una de las coenzimas más utilizadas como donador de protones y electrones es la Nicotinamida Adenina Dinucleótido reducida (NADH), cuya regeneración comúnmente involucra la fotoexcitación de complejos metálicos raros y costosos, partículas plasmónicas de Pt o semiconductores tóxicos como el CdS.[1] En este trabajo, informamos la utilización de un armazón metalorgánico (MOF) basado en *oxo-clusters* de titanio y ácido 2-aminotereftálico (MIL-125-NH₂) como una especie fotoactiva para mediar la regeneración del NADH inducida por irradiación visible. Si bien el MIL-125-NH₂ es un MOF de fácil obtención, biocompatible y eficiente como fotocatalizador, presenta estabilidad parcial en agua debido al comportamiento ácido-base de sus componentes. Por lo tanto, se estudió la estabilidad del MIL-125-NH₂ expuesto a diferentes pHs, analizando los sólidos y los sobrenadantes remanentes por diferentes técnicas, mientras que las propiedades fotocatalíticas se estudiaron en aquellos medios donde las partículas de MOF resultaron más estables.

Resultados: La estabilidad del MIL-125-NH₂ presentó una clara dependencia con el pH del medio, siendo inestable en medio acuoso no amortiguado y alcalino (pH=10) y muy estable en medio neutro (pH=7) y ácido (pH=4). Los análisis realizados indican que la inestabilidad surge de reacciones de hidrólisis que dan lugar a la formación de TiO₂ sólido y 2-aminotereftalato liberado a la solución. La regeneración del NADH a partir de la fotorreducción del NAD⁺ (**Fig. 1**) se llevó a cabo en condiciones anaeróbicas bajo irradiación visible monocromática ($\lambda=470$ nm)

de suspensiones del armazón en presencia de trietanolamina (TEOA) como donador electrónico de sacrificio a pH=7, alcanzando un rendimiento mayor al 30 % luego de 4 horas de irradiación. En base a los resultados obtenidos y demás estudios, se plantean mecanismos para racionalizar la estabilidad del armazón y demostrar que su fotoactividad se explica por los electrones dispuestos en su banda de conducción (BC).

Conclusiones: Nuestros estudios indican que el grado de hidrólisis del MIL-125-NH₂ puede ser controlado regulando el pH del medio, definiendo así una ventana de estabilidad donde es posible utilizarlo como fotocatalizador para mediar la reacción de regeneración de la coenzima NADH.

Referencias

- 1) Wu, H., Tian, C., Song, X., Liu, C., Yang, D. Jian, Z., *Green Chem.*, **2013**, 15, 1773-1789.

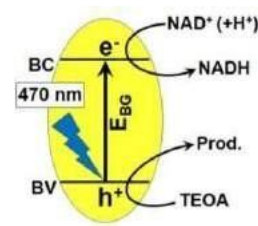


Figura 1



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D28 - ESTUDIO CINÉTICO DE LA AFINIDAD PROTEÍNA-LIGANDO EN DISPERSIONES COLOIDALES SIGUIENDO LA CINÉTICA DEL PROCESO DE DIMERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA FUNCIONALIZADAS

Mercadal Pablo¹, Motrich Ruben² y Coronado Eduardo¹.

¹INFIQC-CONICET, Departamento de Físicoquímica Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

²CIBICI-CONICET, Departamento de Bioquímica Clínica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina
coronado@fcq.unc.edu.ar

Introducción: El estudio de la interacción entre Proteína-Ligando (Prt-Lig) en sistemas dispersos de nanopartículas bio-funcionalizadas es un tópico de gran interés actual debido a el potencial de estos sistemas para interactuar con la maquinaria celular. En este trabajo presentamos un enfoque plasmónico utilizando diferentes tamaños de nanopartículas de plata (Ag NPs) para estudiar la afinidad de unión entre Prt-Lig en suspensión coloidal siguiendo el proceso de formación de dímeros de Ag NPs previamente funcionalizados con estreptavidina (STV) mediante el agregado de cantidades estequiometrias de anticuerpo biotinilado específico para gliadina.

Resultados: Espectralmente la formación de dímeros se evidencia como una disminución en la intensidad del espectro de extinción. Esta disminución se utilizó para calcular la fracción de dímeros formados usando una simple expresión matemática y así poder calcular la concentración de dímeros a cualquier tiempo. Luego se ajustó la evolución de la concentración de dímeros en el tiempo a un mecanismo de reacción propuesto utilizando un software libre (Kintecus) que integre las ecuaciones de velocidad acopladas para determinar las constantes de asociación (k_a). Este enfoque tiene la ventaja de discriminar el valor de las k_a en cada etapa de reacción que corresponde a diferentes interacciones Prt-Lig. En particular, se utilizó como prototipo de estudio la interacción Biotina-STV en suspensión coloidal. **Conclusiones:** El modelado cinético, así como el análisis de los valores relativos de las k_a de las diferentes reacciones involucradas, nos permiten abordar 3 características importantes relacionadas con las interacciones Prt-Lig en suspensión coloidal: **a)** El papel desempeñado por el impedimento estérico en el valor relativo de la k_a de las diferentes etapas de reacción que involucran la misma interacción Prt-Lig que surge como consecuencia del tamaño relativamente grande de las NPs en comparación con el de las proteínas. **b)** La especificidad de los sitios de unión del mecanismo de reacción propuesto producido por el impedimento estérico mencionado anteriormente que permite que solo ciertas configuraciones de la Ag NP funcionalizada con la Prt sea capaz de generar dímeros mediante la unión con el Lig. **c)** El hecho de que la magnitud de la k_a depende de la libertad para la rotación y traslación de los pares Prt-Lig involucrados.

La relevancia de la presente metodología es que constituye un punto de partida para el estudio mediante espectroscopia UV-Vis de otras interacciones relevantes como antígeno-anticuerpo, de gran importancia en nanomedicina efectuando la funcionalización adecuada de la superficie de las Ag NPs.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D29 - NANOPARTÍCULAS *CORE-SHELL* A BASE DE SÍLICE MESOPOROSA CON RESPUESTA TÉRMICA Y MAGNÉTICA: APLICACIÓN EN LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS

Peralta Marcos¹, Jadhav Sushilkumar^{2,3}, Magnacca Giuliana², Scalarone Dominique², Mártire Daniel⁴, Parolo María⁵ y Carlos Luciano¹

¹Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-UNCo), Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 Neuquén (8300), Argentina.

²Department of Chemistry and NIS Research Centre, University of Torino, Via P. Giuria 7 Torino (10125), Italy.

³School of Nanoscience and Technology, Shivaji University Kolhapur, Kolhapur Maharashtra (416004), India.

⁴Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, Diagonal 113 y 64 La Plata (1900), Argentina.

⁵Centro de Investigaciones en Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología del Comahue, CITAAC (CONICET-UNCo), Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 Neuquén (8300), Argentina.

marcos.peralta@probien.gob.ar

Introducción. En los últimos años, la nanotecnología ha intentado aplicar las propiedades únicas de los materiales a escala nanométrica en nuevas estrategias terapéuticas para el tratamiento de enfermedades específicas. En este sentido, el desarrollo de nanopartículas que transporten sustancias terapéuticas dentro del cuerpo hacia un objetivo, controlando su cinética de liberación, se ha convertido en un tópico importante (1). En este trabajo se sintetizaron nanopartículas magnéticas híbridas de estructura *core-shell* a base de óxidos de hierro y sílice mesoporosa recubiertas con un polímero con respuesta térmica, se caracterizaron mediante diversas técnicas (FTIR, XRD, HR-TEM, adsorción-desorción de N₂, TGA, DLS y curvas de magnetización) y se evaluó su eficiencia como sistema de liberación controlada de fármacos.

Resultados. Se sintetizaron nanopartículas con un núcleo de óxido de hierro recubiertas con sílice mesoporosa y se funcionalizaron con poli[N-isopropilacrilamida-co-3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato] mediante un procedimiento de *grafting* y polimerización en una sola etapa. Las nanopartículas híbridas obtenidas presentaron una elevada área superficial específica (505 m² g⁻¹), volumen de poro (0,29 cm³ g⁻¹) y una significativa magnetización de saturación (19,5 emu g⁻¹). A fin de evaluar su capacidad como transportadores de fármacos, se realizaron ensayos *in vitro* utilizando ibuprofeno como droga modelo, a temperaturas por encima (40°C) y por debajo (25°C) de la condición donde el polímero experimenta un cambio conformacional (LSCT). Se observó una considerable diferencia (80%) en la liberación de ibuprofeno entre estas temperaturas, así como la completa liberación de la carga a 40°C.

Conclusiones. El destacado comportamiento magnético de las nanopartículas híbridas en medios acuosos sugiere que podrían ser fácilmente guiadas hacia un sitio específico mediante un campo magnético externo. El polímero actúa eficazmente como compuerta en los mesoporos, regulando térmicamente la liberación del fármaco.

Referencias

- 1) Wen, J., *Chem. Soc. Rev. United Kingdom*, **2017**, 46, 6024-6045.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

D30 - NANOPARTÍCULAS DE HIERRO PREPARADAS A PARTIR DE EXTRACTO DE YERBA MATE. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y USO EN LA REMOCIÓN DE CROMO

García Fabiana E.¹, Senn Alejandro M.^{1,2}, Meichtry Jorge M.^{1,2}, Scott Thomas B.³, Pullin Huw⁴, Leyva Ana G.^{5,6,7}, Halac Emilia B.^{5,6}, Ramos Cinthia P.^{2,5,7}, Sacanell Joaquín^{5,7}, Mizrahi M.⁸, Requejo Félix G.⁸, Litter Marta I.^{1,2,9}.

¹ CNEA, Gerencia Química, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

² CNEA-CONICET, Gerencia Química, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

³ Interface Analysis Centre, School of Physics, University of Bristol, United Kingdom.

⁴ School of Ocean and Earth Sciences, Cardiff University, United Kingdom.

⁵ Dto. Física de la Materia Condensada, GlyA-CNEA, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

⁶ Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

⁷ INN-CNEA-CONICET, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

⁸ INIFTA-CONICET, Dto. Química, Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), Argentina.

⁹ 3iA-UNSAM, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

E-mail: fabielenagarcia@gmail.com

En este trabajo se estudió la preparación, caracterización y actividad catalítica de un nanomaterial de bajo costo, útil para la eliminación de contaminantes en aguas. Las nanopartículas fueron preparadas mediante un método rápido por reacción de FeCl_3 con extracto acuoso de hojas de yerba mate (YM, *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire) a temperatura ambiente. Para comparación, también se sintetizaron nanopartículas de hierro a partir de extracto de té verde (GT, *Camellia sinensis*). Estos materiales fueron caracterizados mediante análisis químicos, DRX, SEM-EDS, TEM-SAED, espectroscopías UV-Vis, Raman y XANES. Se concluyó que la estructura de los materiales correspondería a complejos de hierro no magnéticos ligados a los componentes de los extractos.

Luego se estudió la actividad de los materiales de hierro para la remoción de cromo hexavalente en solución acuosa. Se partió de $[\text{Cr(VI)}]_0 = 300 \mu\text{M}$, pH 3, usando dos relaciones molares RM (Cr(VI):Fe) = 1:3 y 1:0,5. Los mejores resultados de eliminación de Cr(VI) empleando los materiales de YM se obtuvieron para la RM = 1:3, lográndose la remoción completa a los dos minutos de reacción. Resultados similares se obtuvieron con nanopartículas de hierro cerivalente comerciales (NANO FER 25, NANO IRON s.r.o., nZVI), Fe(II) disuelto y con el material de GT preparado de la misma manera. Para la RM = 1:0,5, aunque la remoción de Cr(VI) no fue completa después de los dos minutos de contacto (85%), las nanopartículas de YM fueron más eficientes que las nZVI (40%) y las preparadas a partir de GT (68%). En ambas RM, las concentraciones de cromo total (Cr_T) y hierro total (Fe_T) en solución fueron menores al 15%. Estos resultados sugieren que existiría una RM óptima a la cual se podría lograr la reducción completa de Cr(VI), dejando muy bajas $[\text{Cr}_T]$ y $[\text{Fe}_T]$ en las soluciones tratadas¹. Los materiales podrían ser usados para la remoción de contaminantes en suelos y aguas subterráneas por inyección directa de la mezcla de precursores en el suelo.

Referencias

- 1) García F.E., Senn A.M., Meichtry J.M., Scott T.B., Pullin H., Leyva A.G., Halac E.B., Ramos C.P., Sacanell J., Mizrahi M., Requejo F.G., Litter M.I., J. Environ. Manag., 2019, 235, 1-8.



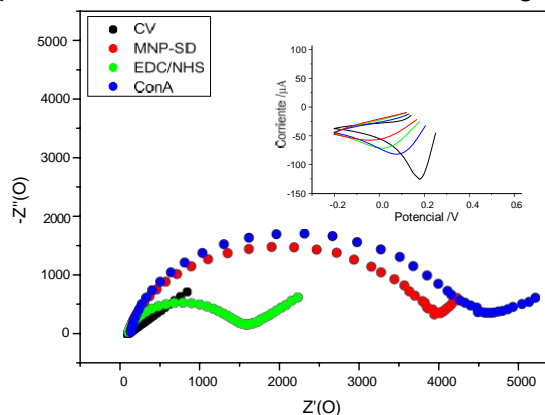
XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D31 - MODIFICACION DE NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS CON SALES DE DIAZONIO PARA SU APLICACIÓN EN EL ESTUDIO DE INTERACCIONES QUE INVOLUCRAN GLICANOS

Selzer, Solange M.¹, Vico, Raquel² y Ferreyra, Nancy F.³.

1, 3- INFIQC, Dpto. de Físico Química, Fc Cs Qs. UNC Email: smselzer@gmail.com. ferreyra@fcq.unc.edu.ar. 2- INFIQC, Dpto. de Orgánica, Fc Cs Qs. UNC. Email: rvico@mail.fcq.unc.edu.ar. Córdoba, Argentina.

Los glicanos (hidratos de carbono libres o unidos a proteínas y lípidos) están implicados en diversos procesos biológicos relevantes como crecimiento y desarrollo celular, comunicación intercelular, unión de patógenos, inflamación, metástasis tumoral, respuesta inmune, entre otros [1]. Son reconocidos específicamente por proteínas denominadas lectinas (Lec), generalmente a través de interacciones polivalentes. Estas interacciones pueden ser utilizadas como base del desarrollo de sistemas glicomiméticos de diagnóstico y tratamiento [2]. Las nanopartículas magnéticas basadas en óxidos de hierro (IOMNPs) pueden ser modificadas para unirles hidratos de carbono o Lec presentando diversas ventajas, pueden ser funcionalizadas sin alterar significativamente sus propiedades magnéticas, son biocompatibles y su síntesis es de relativo bajo costo. Estas características las hacen útiles en aplicaciones como bioseparación, agentes de contraste y glicobiosensores. En este trabajo se presenta la síntesis de IOMNPs funcionalizadas con sales de diazonio derivadas del ácido 4-aminobezoico [3]. Se comparan estrategias de funcionalización *in situ* y *ex situ* en diferentes medios de reacción, se analizó el rendimiento y características del material logrado. Las IOMP fueron caracterizadas empleando diferentes metodologías. Se obtuvieron nanopartículas de (6.6 ± 0.7) nm con un rendimiento en el cubrimiento superficial de 89 % del valor teórico. El grupo carboxílico expuesto superficialmente fue utilizado para anclar la lectina Concanavalina A (ConA) sobre las nanopartículas, para ello se modificaron electrodos de carbono vítreo con una dispersión optimizada de IOMNPs y se procedió a la incorporación covalente de Con A. Las etapas de modificación de los electrodos y el estudio de la interacción Lec-glicoproteína fueron realizados por espectroscopia de impedancia faradaica, figura inserta.



Referencias

- 1) Mu, C., Despras, G., Lindhorst, T. K., Mu, C., Mu, C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 3275-3302.
- 2) Zhang J.L., Di W., Gong P.M., Lin K., Lyu L.Z., Zhang L.W., Han X., Ma Y. *Food Chemistry*, **2019**, 274, 314-318.
- 3) Brymora K., Fouineau J., Eddarir A. Chau F., Yaacoub N., Grenéche JM., Pinson J., Ammar S., Calvayrac F., *J Nanopart Res*, **2015**, 17, 438.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D32 - INTENSIFICACIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA DE EU(III) INCLUIDO EN ÓXIDOS MESOPOROSOS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Koblinc, Brian; Onna, Diego; Martínez Ricci, María Luz; Bilmes, Sara A.

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, D -

briankoblinc@gmail.com

Introducción

Los compuestos de Eu(III) luminiscentes son ampliamente utilizados en dispositivos electrónicos. Este elemento es poco abundante y contaminante, por lo cual su recuperación y reciclado son un desafío actual. El objetivo de este trabajo es sintetizar nanopartículas (NPs) de $YVO_4:Eu(III)$ fotoluminiscentes por precipitación en los poros de películas delgadas mesoporosas (PDMs) e intensificar la emisión depositando NPs de Ag, proceso ya conocido para NPs de Ag incluidas en vidrios dopados con Eu(III) [1]. De este modo, se espera que optimizar el seguimiento por fotoluminiscencia (PL) del Eu^{3+} en el proceso de recuperación, o para el diseño de dispositivos.

Resultados

Se sintetizaron PDMs de TiO_2 por los métodos habituales. La inclusión de $YVO_4:Eu(III)$ se realizó por SILAR a partir de inmersiones sucesivas en soluciones de Na_3VO_4 e $Y(NO_3)_3:EuCl_3$. Se caracterizaron estos films por SEM y se analizó la intensidad de PL en función del número de ciclos SILAR y la estructura de las PDM, modificada con los precursores empleados en su síntesis. Para las condiciones óptimas se PL se depositaron NPs de Ag con diferente forma y recubrimiento por *spin-coating* o dejando evaporar una gota del sol. Se midió la PL antes y después del cubrimiento con NPs de plata, empleando un portamuestras especialmente diseñado para fijar la posición en el fluorímetro. La Figura 1 muestra el espectro de PL de la PDM con $YVO_4:Eu(III)$ y con un depósito de NPs esféricas de Ag.

Conclusiones

Si bien la intensificación de la PL de Eu^{3+} en presencia de NP es baja, a partir de estos resultados preliminares se pudieron acotar los parámetros relevantes: (i) solapamiento entre los espectros de extinción de las NPs Ag y excitación o emisión de Eu(III), (ii) homogeneidad del recubrimiento de NPs Ag, (iii) el recubrimiento de las NPs Ag, (iv) la distancia entre NPs fotoluminiscentes y NPs Ag.

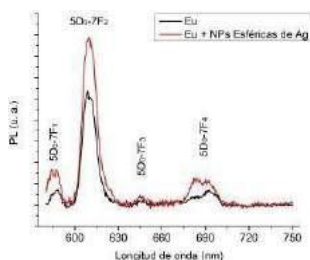


Figura 1: Espectro de fotoluminiscencia de PDMs infiltradas con NPs basadas en Eu (III) con y sin NPs esféricas de Ag depositadas sobre la superficie

Referencias [1] O.L. Malta et al; J. Luminesc. 1985, 33, 261-272

Financiación: ERANET-Lac-RECOLA



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

D34 - HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL) INTERCALADOS CON CIPROFLOXACINA (CIP): SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Lopez Nicolás, Luengo Carina, Avena Marcelo

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-
CONICET. Bahía Blanca, Av. Alem 1253,
nicolas.lopez@uns.edu.ar

RESUMEN

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son arcillas que se consideran una de las matrices inorgánicas más prometedoras para la distribución en medios biológicos de drogas farmacéuticas debido a su baja toxicidad, alta capacidad de reserva y elevada captación celular. La estructura de los HDL se basa en una red bidimensional plana compuesta de láminas de hidróxidos de iones metálicos di y trivalentes. La sustitución isomórfica de algunos iones divalentes por iones trivalentes da lugar a una carga positiva residual en la red, la cual es balanceada con aniones intercambiables y moléculas de agua colocadas en el espacio interlaminar. Estos compuestos tienen la fórmula general $[M_x^{2+}M_y^{3+}(\text{OH})_{2(x+y)}]A_{y/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} es el ión metálico divalente, M^{3+} es el ión metálico trivalente, y A^{n-} es el anión. Debido a su capacidad de intercambio aniónico, los HDL pueden intercalar entre sus láminas compuestos farmacéuticos cargados negativamente, permitiendo la posterior liberación controlada de los mismos^[1].

En este trabajo se sintetizaron dos HDL de Mg(II) y Al(III) intercalados con ciprofloxacina (CIP), droga utilizada para el tratamiento de infecciones bacterianas. La síntesis se llevó a cabo por el método de coprecipitación a pH 9 con una relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 2:1$, en presencia de dos concentraciones diferentes de CIP, con el objeto de obtener dos complejos CIP-HDL con distinto contenido de droga. Los sólidos se caracterizaron mediante DRX, FTIR, TEM, mediciones de potencial zeta, análisis térmico y por análisis elemental (C, H, N). Se determinó la estabilidad (por ensayos de cinética de disolución de Mg) de los sólidos en medio acuoso a diferentes pH (3-9). Se realizaron cinéticas de liberación del fármaco en el rango de pH 3-9 a 25°C.

La síntesis resultó en una muestra de CIP-HDL con un contenido de CIP de 1.47 mmol/gr y en otra muestra con un contenido de 1.97 mmol/g. Los análisis de IR y DSC confirmaron la presencia de CIP en las muestras sintetizadas. La caracterización por DRX reveló los picos típicos de un HDL, pero con un desplazamiento del plano 003, confirmando que el antibiótico se encuentra intercalado.

A través de las cinéticas de disolución de los sólidos y la liberación del fármaco se pudo observar una correlación, concluyendo que la liberación del fármaco se produce principalmente por la disolución de la estructura del HDL. Esta velocidad de disolución aumentó a medida que se disminuía el pH del medio.

Palabras Clave: arcillas, liberación, fármacos.

Referencias

[1] Chakraborty M., Dasgupta S., Bose P., Misra A., Mandal T.K., Mitra M., Chakraborty J., Basu D. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, 72, 779-783.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E1 - DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y FISIQUÍMICOS A PARTIR DE TERMOGRAVIMETRÍA PARA LA DESHIDRATACIÓN DEL HEXACIANOFERRATO(III) DE AMONIO Y ESTRONCIO

Lucrecia Medina Córdoba, María I. Gómez

Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina. lcordoba@fbqf.unt.edu.ar; mgomez@fbqf.unt.edu.ar

En este trabajo se utilizó el análisis termogravimétrico para determinar los parámetros cinéticos de la deshidratación del hexacianoferrato(III) de amonio y estroncio a diferentes velocidades. El mecanismo de descomposición fue calculado por el método de Coats-Redfern. Los parámetros cinéticos: energía de activación (E_a) y factor pre-exponencial (A) fueron calculados por los métodos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akira-Sunose (KAS) y Friedman. También se calculó el orden de la reacción(n), la entropía, ΔS^\ddagger , entalpía, ΔH^\ddagger y la energía libre de Gibbs, ΔG^\ddagger .

INTRODUCCION. En investigaciones cinéticas actuales se ha usado la termogravimetría para determinar parámetros cinéticos. [1-3]

PARTE EXPERIMENTAL. El $\text{Sr}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se preparó a partir de ácido ferricianhídrico [4], SrCO_3 y NH_4OH . El producto se caracterizó por análisis químico cuantitativo [5]; DRX de polvo, espectroscopias FTIR y Raman[6].

La deshidratación se realizó en el analizador termogravimétrico y diferencial térmico SHIMADZU TG-50 y DT. Las velocidades fueron: 5, 10 y 15 °C/min.

Los espectros IR se realizaron en espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer 1600 en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} . El espectro Raman se realizó a temperatura ambiente en DRX Microscopio Raman (microscopio confocal) entre 3500-50 cm^{-1} empleando un diodo de estado sólido con un láser de 532 nm y una potencia de 10 mW.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES. Se comprobó la sal en estudio corresponde a la fórmula molecular: $\text{Sr}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La deshidratación se produce en un rango de 323 - 410,5 K. Se observó concordancia para E_a aparente calculada por los cuatro métodos, $E_{a\text{Promedio}} = 68,56 \text{ kJ/mol}$, $A = 3,95 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$. La constante de velocidad de deshidratación (k) calculada con la ecuación de Arrhenius fue $2,37 \cdot 10^{-2}$. La deshidratación sigue el mecanismo de difusión tridimensional, D_3 , cuya forma integral es $g(\alpha) = [1 - \ln(1 - \alpha)^{1/3}]^2$. Los parámetros termodinámicos de la deshidratación fueron: $\Delta S^\ddagger = 82,21 \text{ Jmol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 70,39 \text{ kJmol}^{-1}$ y $\Delta G^\ddagger = 67,29 \text{ kJmol}^{-1}$.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M.Fathollahi, B. Mohammadi, J.Mohammadi, Fuel, 2013, 104, 95-100.
- 1 Lin Dai, Lu-Ying Wang, Tong-Qi Yuan, Jing He, Polymer Degradation and Stability, 2014, 99, 233-239.
- 2 L. Zhang, M. Huang, C. Zhou, Am. J.Anal. Chem., 2013, 4, 749-755.
- 3 G.Brauer, Química inorgánica preparativa: técnicas generales de laboratorio y métodos preparativos de sustancias inorgánicas de interés en la investigación científica, pura o aplicada, 1958, Editorial Reverté.
- 4 J. Rodier, -Análisis de las aguas, 2005, Ediciones Omega S.A., Plató, 26-08006, Barcelona.
- 5 Nakamoto K., 1986, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th.Edition, John Wiley, New York.

E2 - ESPECTROSCOPIA Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS FORMADOS POR INTERACCIÓN ENTRE CITOSINA Y Ba²⁺Andrés F. Cruz Ortiz¹, Maximiliano Rossa¹, Philippe Maitre² y Gustavo A. Pino¹.¹ Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET – UNC, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

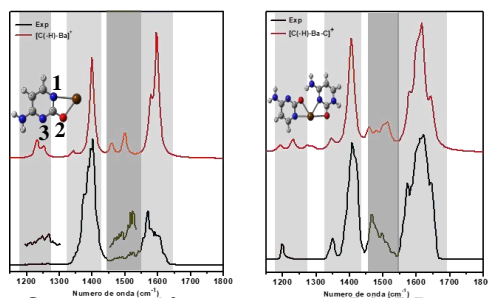
Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

² Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud Orsay–CNRSgpino@fcq.unc.edu.ar

Recientes estudios en fase gaseosa han revelado que las nucleobases que constituyen el ADN (A, T, G, C) presentan una alta afinidad por los cationes metálicos Mono/Divalentes [1,2] responsables de estabilizar apareamientos no-canónicos entre las bases, que posteriormente pueden desencadenar procesos de mutación. La espectrometría de masas en tándem (MS/MS) con fuente de ionización por electrospray (ESI) acoplada a espectroscopias láser, es una de las técnicas más ampliamente usadas para el estudio de las interacciones metal-nucleobase en fase gaseosa. En este trabajo presentamos el estudio de la interacción entre Citosina (C) y (Ba²⁺) por espectrometría de MS/MS FT-ICR acoplada a IRMPD, en complemento con cálculos de estructura electrónica a nivel DFT.

Los complejos de [C-HBa]⁺ y [C-HBaC]⁺ fueron generados en una fuente ESI a partir de una solución de de Citosina y BaCO₃ (1,0 mM). Los iones generados fueron aislados, acumulados y fragmentados en un espectrómetro de masas híbrido 7T FT-ICR acoplado al Free Electron Laser (FEL-CLIO) de Orsay (Francia) como fuente de radiación IR. Las geometrías de los diferentes isómeros propuestos y sus frecuencias vibracionales fueron calculadas a nivel B3LYP/6-311G++(d,p)//ECP46MDF.

Los espectros IRMPD junto con los calculados para los complejos [C-HBa]⁺ y [C-HBaC]⁺ se presentan en la Figura 1. La comparación de los espectros experimentales con los calculados para los mínimos locales encontrados permitió asignar fehacientemente las estructuras de cada uno de ellos. El análisis de distribución de cargas realizado para C, C-H⁻ y complejos [C-HBa]⁺ y [C-HBaC]⁺ muestra que la interacción Ba²⁺-C-H⁻ y Ba²⁺-C es principalmente electrostática, con una pequeña contribución de transferencia de carga desde C-H hacia el Ba²⁺ induciendo una ligera polarización en C. El Ba²⁺ interactúa con la citosina desprotonada (C-H) en los sitios de mayor densidad de carga negativa N(1)-O(2) y N(3)-O(2) formando enlaces bidentados. El complejo [C-HBaC]⁺ es además estabilizado por la formación de una interacción por puente de hidrogeno H—N—Hc --OC-H.

**Figura 1.** Comparación espectros IRMPD vs calculados**Referencias**[1]. Matias Berdakin, Vincent Steinmetz, Philippe Maitre, and Gustavo A. Pino. *J. Phys. Chem. A* (2014) 118: 3804–3809[2]. Jean-Yves Salpin, Violette Haldys Sébastien Guillaumont, Jeanine Tortajada, Marcela Hurtado, and Al Mokhtar Lamsabhi. *ChemPhysChem* (2014) 15: 2959 – 2971



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**E3 - IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN LA
COMBUSTIÓN DE MEZCLAS DIESEL-BIODIESEL EMPLEANDO CÁMARAS
COLAPSABLES DE TEDLAR Y CROMATOGRAFIA DE GASES ACOPLADA A
ESPECTROMETRÍA DE MASAS**

López M. Antonia¹, Blanco M. Belén¹, Nacuse Javier², Spinoza, Mario², Ferrero
Gabriel³ y Teruel Mariano¹

¹INFIQC-CCT Córdoba, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, CP 5000, Argentina.

²Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba.

³CITeQ - Centro de Investigación y Tecnología Química. Universidad Tecnológica de Córdoba. mteruel@fcq.unc.edu.ar

Introducción

Los motores diesel tienen ventajas relacionadas con la eficiencia del combustible y la durabilidad en comparación con otros motores de combustión interna. Sin embargo, los motores diesel son una fuente importante de emisiones de partículas, compuestos orgánicos volátiles (COVs) y semivolátiles (COSVs) que son de gran interés debido a sus posibles efectos adversos para la salud humana y el medio ambiente. Investigaciones previas han informado acerca de la reducción en las emisiones de escape nocivas, al emplear ésteres de aceites vegetales (soja, girasol y colza) como combustibles en los motores diésel.¹

En este trabajo, se propone una nueva metodología para la identificación de COVs tras la combustión de mezclas diésel comercial y biodiésel de colza, en un motor diésel MWM internacional S4T de la Universidad Nacional de Córdoba, empleando en el muestreo cámaras colapsables de tedlar de 80 litros con detección por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) y microextracción en fase sólida (SPME), a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Resultados

Se realizó la combustión de diésel comercial para cuatro condiciones del motor, empleando cuatro cámaras de tedlar para cada ensayo (900, 1270, 1280 y 2420 revoluciones por minuto); se identificaron COV y COVs a 900 y 1280 RPM. De forma análoga se repitió el ensayo adicionando biodiésel de colza en proporciones 25%-75% y 50%-50%, a 900 y 1280 RPM con el objetivo de comparar las emisiones provocadas en el uso de ambos combustibles y su impacto ambiental.

Tabla 1. COVs identificados en la combustión de diésel y mezclas con biodiésel. Estos resultados se muestran como un promedio de dos experimentos.

COVs identificados con diésel comercial a 900 RPM		COVs identificados con mezclas diésel-biodiésel 25%-75% a 900 RPM	
Benceno	N-hexano	tetradecano	2-butil-1-octanol
Tolueno	Tetradecano	2-hexil-1-decanol	nonadecano
p-xileno	2-butil-1-octanol	3-metil-decano	2,3-dimetil-undecano

Conclusiones

De la Tabla 1 se puede concluir que los COVs identificados cuando se mezclan diésel comercial y biodiésel de colza, son menos carcinogénicos y más amigables con el medio ambiente que aquellos identificados empleando diésel comercial, lo que está en buen acuerdo con la literatura. También se puede concluir que la metodología desarrollada por primera vez, es innovadora y reproducible.

Referencias.

- 1) Schumacher LG, Borgelt SC, Hires WG. SAE Technical Paper Series **1996**, 96-2233.



E4 - CORRELACION DE ARRHENIUS PARA LA REACCION SONOLITICA DE DPAO₂ EN SOLUCION.

Duco Walter, Olivo Julieta, Grosso Viviana, Zaccari Daniel, Soltermann Arnaldo T¹.

Universidad Nacional de Rio Cuarto, Facultad de Ciencias Exactas Físico Químicas y Naturales, Dto. de Química, Oficina 20. Enlace ruta 8 y 36, CP 5800, Rio Cuarto.
arnaldo.soltermann@gmail.com , asolterman@exa.unrc.edu.ar,

La fotosíntesis, la descomposición sonoquímica del endoperóxido de 9,10 difenilantraceno (DPAO₂) en 1,4 dioxano y su posible uso en la generación de ROS para provocar la muerte de células cancerosas han sido desarrolladas y publicadas oportunamente (1). Considerando que la mencionada reacción se relaciona de modo directo con el colapso de las burbujas de cavitación en el seno del solvente es que estudiamos el efecto de la variación de la potencia acústica sobre las constantes específicas de velocidad de descomposición de DPAO₂.

Así hemos transformado a la clásica expresión de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (I)$$

$$\text{en } \ln k = \ln A - \{E_a - P_v / R T_o(K-1)\} 1/P_a \quad (II)$$

donde los términos poseen sus significados clásicos pero donde T es interpretada como relativa a la máxima temperatura alcanzada en la burbuja al momento de su colapso quedando ahora expresada en términos de la presión acústica (Pa) aplicada. La serie de experiencias que se llevaron a cabo variando la potencia del procesador entre 4 Watts y 18 Watts, observándose una dependencia directa de logaritmo natural de la constante específica de velocidad con la inversa de la potencia acústica como lo predice la ecuación II. Cada valor de la presión acústica se corresponde con valores experimentales de una constante específica de velocidad aparente (k_{aparente}) cuyo significado se discute. El conjunto de datos es analizado e interpretado de diferentes modos dependiendo del esquema cinético propuesto. Se estiman temperatura de colapso tan altas como 4000 °K lo que se corresponde perfectamente con el proceso estudiado. Las energías de activación encontradas por esta metodología son coincidentes con datos de literatura para el fenómeno de descomposición térmica.

Referencias

- 1) Walter Duco, Viviana Grosso, Daniel Zaccari, Arnaldo T. Soltermann, Methods, 2016, 109, 141–148.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E5 - DEGRADACION DE PERMETRINA POR DIFERENTES VARIANTES DEL PROCESO FENTON

Possetto David¹, Natera José¹ y Massad Walter¹

¹Dto. de Química. Fac. de Cs. Exactas, Físico-Químicas y Naturales. UNRC
wmassad@exa.unrc.edu.ar

La Permetrina (PER) es un compuesto perteneciente a la familia de los piretroides, derivados sintéticos de piretrinas, desarrollados para mantener la actividad insecticida de estas mientras se incrementa la estabilidad a la luz y el tiempo de residencia en el ambiente¹. PER es uno de los dos piretroides sintéticos comercializado como fármaco "de venta libre" actualmente disponible para el tratamiento de los piojos de cabeza, una de las enfermedades más comunes del mundo desarrollado². Además, PER también es recomendada por la Organización Mundial de la Salud para ser utilizada como ingrediente activo de los productos insecticidas de higiene pública para el tratamiento de mosquitos, pulgas, moscas, ácaros y cucarachas².

Por todo lo expuesto anteriormente consideramos que resulta de relevancia investigar la factibilidad de producir su degradación por procesos de oxidación avanzados como son las reacciones de Fenton, Foto-Fenton (FF) y Foto-Fenton asistida por oxalato (FFA), orientadas al tratamiento de efluentes previo a su incorporación al medioambiente. Las experiencias de Foto-Fenton se realizaron utilizando dos sistemas de irradiación: por un lado se utilizó un fotorreactor

Rayonet con 8 lámparas de 364 nm y por otro una lámpara halógena que simula la emisión solar. Se realizaron experimentos de degradación de PER utilizando las técnicas nombradas anteriormente bajo la

presencia de las distintas fuentes de irradiación. En la siguiente tabla se resume el porcentaje de degradación de PER para 150 minutos de reacción:

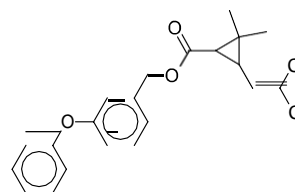


Figura 1: Permetrina

Técnica	Porcentaje de degradación (%)		
		Rayonet	Lámpara halógena
Fenton	6		
Foto-Fenton (FF)		44	13
Foto-Fenton Asistida (FFA)		46	53

Los resultados indican que la degradación de PER por FF es eficiente si se utiliza el Rayonet como fuente de radiación, el uso de lámpara halógena para este proceso disminuye la eficiencia de degradación casi 4 veces produciendo solo un 13 % de degradación. La degradación de PER por FFA es eficiente con ambas fuentes de radiación, siendo la lámpara halógena la más efectiva. Estos resultados revelan que el uso de FFA con lámpara halógena es una metodología efectiva para degradar a PER, permitiendo así el uso de radiación solar como fuente de irradiación.

Referencias

- 1) Feo M., Eljarrat E. & Barceló D, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2010**, 29, 692–705.
- 2) Yang G., Wang H., Yang W., Gao D. & Zhan G, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 7044-7048.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E6 - CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y ANTIMICROBIANA DEL ÁCIDO FERÚLICO EN PRESENCIA DE LA VITAMINA B2. EFECTO SINÉRGICO CON ADITIVOS DE USO COMERCIAL

Casadey Rocio, Altamirano Marcela, Grassano Micaela, Spesia Mariana, Criado Susana

Dpto. de Química, Facultad de Cs. Exactas Físicoquímicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Enlace Rutas 8 y 36, Km 601. Río Cuarto (Córdoba)
rcasadey@exa.unrc.edu.ar

Introducción

Algunos componentes presentes en alimentos son sensibles a la luz y pueden estar involucrados en reacciones de fotosensibilización. El pigmento natural Riboflavina (Rf), también llamada vitamina B2, es capaz de fotosensibilizar procesos de oxidación de una gran variedad de sustratos vía radicales libres o mediados por oxígeno singlete ($O_2(^1\Delta_g)$). (1) La formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), a través de diferentes mecanismos, bajo irradiación lumínica acelera la oxidación de los alimentos y tiene impactos negativos en la calidad general de los mismos. Una de las estrategias más utilizadas para evitar los procesos de deterioro y descomposición de los alimentos, es el agregado de aditivos alimentarios, ya sean naturales o sintéticos (2). El ácido ferúlico (FER), es el miembro más abundante entre los ácidos hidroxycinámicos y es conocido por presentar numerosas propiedades biológicamente activas, por ejemplo, actividades antioxidantes y antimicrobianas. (3)

En el presente trabajo se realizó la caracterización físicoquímica del sistema FER/Rf y un estudio cinético-mecanístico con el fin de evaluar la fotoestabilidad de FER frente a diferentes ROS fotogeneradas a través de la acción sensibilizante de Rf. Además, se llevaron a cabo ensayos microbiológicos para evaluar la capacidad antimicrobiana de FER frente a cepas de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) y *Escherichia coli* (*E. coli*).

Resultados y Conclusiones

Las experiencias de fotooxidación sensibilizada por Rf del sustrato FER, demuestran la existencia de interacciones entre los estados electrónicos excitados singlete ($^1Rf^*$) y triplete ($^3Rf^*$) del fotosensibilizador Rf y el sustrato estudiado. Asimismo, los resultados obtenidos en presencia de inhibidores específicos de ROS, indicaron la participación de todas estas especies ($O_2(^1\Delta_g)$, $O_2^{\cdot-}$, HO^* y H_2O_2) en el proceso de fotooxidación sensibilizada de FER. Estos resultados convierten al sustrato FER en un potencial compuesto antioxidante, gracias a la capacidad de interactuar con diferentes especies reactivas causantes de numerosos procesos oxidativos en alimentos. Por otra parte, los estudios realizados en presencia de antioxidantes comerciales, evidenciaron la existencia de interacción sinérgica antioxidante entre FER y los compuestos trolox y ácido ascórbico, frente a ROS fotogeneradas.

Por último, los ensayos microbiológicos demostraron la capacidad antimicrobiana del sustrato FER sobre cepas de *S. aureus* y *E. coli*, tanto en ausencia como en presencia de ROS.

Referencias bibliográficas

- (1) Insinska-Rak, M., Sikorski, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1-13
- (2) Carochi, M., Morales, P., Ferreira, I. *Trends Food Sci. Technol.* **2015**, 45, 284-295
- (3) Faulds, C. B., Williamson, G. *J. Sci. Food Agric.* **1999**, 79, 393-395



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

E8 - DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA CON ÁTOMOS DE CL DE HIDROFLURO-OLEFINAS (HFOS) REEMPLAZANTES DE CFCs: PRODUCTOS, MECANISMOS E IMPLICANCIAS AMBIENTALES.

Rivela Cynthia B.^a, Tovar Carmen M.^b, Blanco María B.^a, Gibilisco Rodrigo G.^b, Barnes Ian^{b†}, Wiesen Peter^b y Teruel Mariano^a

^a

Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (I.N.F.I.Q.C.), CONICET, Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

^b Physikalische Chemie/FBC, Bergische Universitaet Wuppertal, Wuppertal, Germany

* E-mail: mteruel@fcq.unc.edu.ar

El Protocolo de Montreal (1987) enumera una serie de sustancias destructoras de la capa de ozono, productos químicos de origen antropogénico emitidos a la atmósfera que deterioran la capa de ozono. La mayoría de estas sustancias son halogenadas, incluidas los clorofluorocarbonos (CFCs), éstos han mostrado efectos adversos en la capa de ozono estratosférico¹. Debido a esto, se están considerando moléculas con tiempos cortos de residencia en el aire y se los conoce como Hidrofluoro-olefinas (HFOs). Estas HFOs son sustancias con períodos de vida en la atmósfera con intervalos de días a semanas. Las mismas, se han considerado como posibles reemplazantes de los CFCs ya que tienen una alta reactividad en fase gaseosa y bajos potenciales de calentamiento global (GWP)². Las HFOs estudiadas tienen diversas aplicaciones, en productos farmacéuticos como propulsores de inhaladores, en unidades de aire acondicionado y como refrigerantes alternativos³. En este trabajo se ha estudiado la degradación iniciada por átomos de Cl del 2-fluoropropeno ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{CH}_2$), hexafluoroisobutileno ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$) y (*E/Z*)-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (*(E/Z)*- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$) usando una cámara de simulación de vidrio de cuarzo de 1080 L a 298 ± 2 K con presión atmosférica de aire sintético y espectroscopia FTIR *in situ* para monitorear los reactantes y productos. Los principales productos observados, fueron: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ (67 ± 6) % y $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ (42 ± 5) % de coproducto para la reacción $\text{Cl} + \text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ (111 ± 7) % y $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ (64 ± 6) % de coproducto para la reacción $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ y $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ (97 ± 7) % y $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ (103 ± 9) % de coproducto, para la reacción $\text{Cl} + (\text{E/Z})\text{-CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$. Los resultados indican que la reacción de Cl con las HFOs procede principalmente por la adición de Cl al enlace C=C. De los productos observados, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ podría hidrolizarse para dar ácido trifluoroacético ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$, TFA) y ácido acético ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$), respectivamente. El TFA se ha detectado en aguas superficiales (océanos, ríos y lagos) en todo el mundo. Además, $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ se hidroliza para dar ácido fórmico ($\text{HC}(\text{O})\text{OH}$), que es un componente ubicuo del medio ambiente⁴. Con estos resultados, se podrá evaluar el impacto atmosférico y aceptabilidad de las HFOs en estudio como reemplazantes de los CFCs.

Referencias

- 1) Montzka, S. A. *et al. Glob. Ozone*. **2011**, Res. Monit. Proj. No. 51.
- 2) Tovar, C.M. *et al. Atmos. Environ*, **2014** 8, 107–14.
- 3) WMO (World Meteorological Organization), **2007**. Project – Report 50.
- 4) Wallington, T. J. *et al. Chemosphere*, **2015**. 129, 135-141.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E9 - FOTÓLISIS DE 17 β -ESTRADIOL EN AGUA DE MAR

Verónica A. Gallegos¹, Marta S. Díaz^{1,2} y María Isela Gutiérrez¹

¹Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. ²Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, 9000 Comodoro Rivadavia, veronica.a.g@hotmail.com

Introducción

El 17 β -estradiol (E2), la hormona sexual femenina secretada más importante, es considerada una sustancia disruptora endocrina, por el impacto que puede producir en el funcionamiento sexual y reproductivo de los organismos expuestos. Dada la presencia de hormonas estrogénicas como E2 en diferentes recursos hídricos es de interés el estudio de su degradación en ambientes naturales.

Se estudió la fotodegradación de E2 en agua de mar empleando radiación de 254 nm. Para su análisis se utilizó espectroscopia de emisión de fluorescencia en conjunto con análisis de factores paralelos (PARAFAC).¹

Resultados

Se prepararon soluciones de concentración en el intervalo 5×10^{-6} M – 1×10^{-4} M de E2 en agua de mar, usando como cosolvente etanol.

Se obtuvieron los espectros de emisión de fluorescencia excitando a 270 nm y las matrices de excitación-emisión (EEMs) con longitudes de onda de 240 a 350 nm y de 250 a 400 nm para la excitación y emisión, respectivamente. En la Figura I se observa la disminución de la fluorescencia de E2 por irradiación a 254 nm a distintos tiempos. A partir de las curvas de calibración realizadas empleando EEMs y PARAFAC se obtuvo una disminución de aproximadamente el 50% en la concentración de E2. Similares resultados en solución acuosa han sido reportados.²

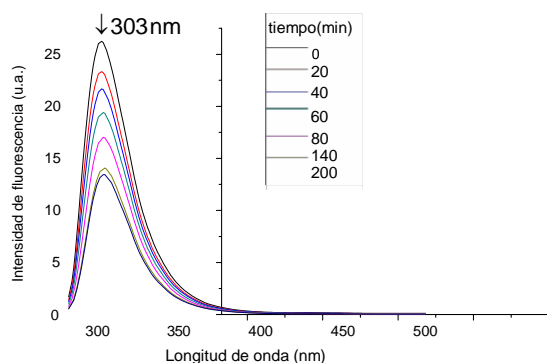


Figura I. Variación de fluorescencia de E2 con el tiempo de fotólisis.

Conclusiones

La fotólisis directa de E2 en agua de mar con radiación de 254 nm podría considerarse para su eliminación de efluentes previo a su vertido al mar.

Referencias

- (1) Bro, R. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **1997**, 38, 149-171.
- (2) Liu, B., Liu, X. *Science of the Total Environment*, **2004**, 320, 269-274.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E10 - DEGRADACIÓN DE OXYFLUORFEN MEDIANTE FOTÓLISIS DIRECTA Y PROCESOS FENTON

Gatica¹ Eduardo, Gonzalez Ochea² Rocío, Natera^{1,2} José y Massad² Walter

¹Depto. de Estudios. Básicos y Agropecuarios. FAV. UNRC, ²Depto. de Química. Fac. de Cs. Exactas Físico-Químicas y Naturales. UNRC,

Dirección postal de los autores
egatica@ayv.unrc.edu.ar

Introducción:

Oxyfluorfen (cloro- α,α,α -trifluor-p-tolil-(3-etoxi-4-nitrofenil) éter, (OXF)) es un herbicida con núcleo difenil éter y es utilizado para el control de monocotiledóneas y malezas de hoja ancha en soja, girasol, maní, cítricos, etc. el mismo requiere de la presencia de luz para exhibir actividad fitotóxica. Es considerado muy tóxico para los organismos acuáticos y su solubilidad en agua es de 0,1 mg/L. Todos estos antecedentes acrecientan el interés por el estudio de la degradación de OXF mediante procesos Fenton y FotoFenton, orientados al tratamiento de efluentes previo a su incorporación al medioambiente, lo que ha constituido el objetivo central de este trabajo. Uno de los inconvenientes de estos procesos es su aplicación a sustancias poco solubles en agua como es el caso de OXF. Para subsanar este inconveniente y no utilizar medios con solventes orgánicos, se realizaron estudios de solubilidad en solución acuosa de Hidroxipropil beta ciclodextrina (HP- β -CD), para poder utilizarlo como medio de disolución de OXF en los procesos de degradación.

Resultados y Conclusiones

Los estudios de solubilidad dieron como resultado que OXF se asocia a la HP- β -CD (1:1) con un valor de Kas igual a $(210 \pm 10) \text{ M}^{-1}$.¹ Con respecto a las experiencias de fotólisis directa y

FotoFenton se realizaron utilizando un reactor Rayonet con 12 lámparas de 12 W cada una, con emisión a 364 nm. La

Parámetros	FotoFenton [OXF] ₀ =31 μM ; [Fe ²⁺] ₀ =50 μM , [H ₂ O ₂] ₀ =10 mM, [HP- β -CD] ₀ =37 mM y pH =3	Fotólisis a 364 nm [OXF] ₀ =31 μM y [HP- β -CD] ₀ =37 mM
k'	$(9,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ M min}^{-1}$	$0,0061 \pm 0,0004 \text{ min}^{-1}$
% de conversión	93	76
t de reacción (min)	30	225

reacción se monitoreo mediante HPLC con detector UV. La k' de descomposición de OXF, es de orden cero en FotoFenton y pseudo primer orden para la fotólisis a 364 nm. Con respecto al proceso Fenton no se observaron cambios en la concentración de OXF en un período de 8 horas. De las experiencias realizadas se puede concluir que OXF se degrada con mayor eficiencia por el proceso de FotoFenton². La utilización de HP- β -CD en los procesos, hace que se amigable con el medio ambiente al no utilizar medios con solventes orgánicos y agua.

Referencias

- 1) Brewster, M. E., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2007. 59, 645–666.
- 2) Mousset, E., *Water Res.*, 2014. 48, 306–316.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E11 - EFECTO DE LA RADIACIÓN UV-A SOBRE PETRÓLEO TIPO ESCALANTE EN AGUA DE MAR

López, Rosmari M., Mangani, Adriana del L. y Gutiérrez, María I.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud.
Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, 9000. Comodoro Rivadavia.
Chubut. Argentina
rlopez@unpata.edu.ar

Los procesos de degradación natural que sufre el petróleo cuando se derrama en el mar dependen, entre otros factores, de la composición del petróleo y de las condiciones climáticas particulares de cada lugar. Dada la falta de información sobre los procesos que sufre el petróleo crudo tipo Escalante, cuando es liberado al mar, en el presente trabajo se propuso conocer el efecto de la luz UV-A sobre las fracciones de petróleo que se obtienen en n-alcános: asfaltenos (insolubles) y maltenos (solubles). Se prepararon muestras de petróleo crudo en agua de mar, que fueron irradiadas durante 92 hs, con agitación continua, en un reactor de construcción propia que emite radiación UV-A (360 nm). Paralelamente, se prepararon muestras control que fueron guardadas en la oscuridad. Al finalizar la fotólisis, se separó el petróleo y se obtuvieron las fracciones de asfaltenos y maltenos, en base al método ASTM 2007 D. Se registraron los espectros de absorción UV-Vis, los espectros de emisión de fluorescencia y las matrices de excitación-emisión (EEMs) para soluciones de asfaltenos y maltenos, en tolueno y heptano, respectivamente. Además, se determinó el contenido Total de Hidrocarburos de Petróleo (TPH) por espectrofotometría IR, empleando percloroetileno en base a los procedimientos de la norma EPA 481.1. Se observó un incremento considerable en el contenido de la fracción de asfaltenos en el petróleo después de fotolizar, mientras que la intensidad de fluorescencia disminuyó en aproximadamente un 75 % en las condiciones estudiadas. Estos resultados, concuerdan con la reducción de la absorción entre 300 y 500 nm, debida principalmente a los hidrocarburos aromáticos policíclicos [1] y del contenido de TPH obtenido por IR. El incremento del contenido de maltenos en el petróleo fue prácticamente despreciable, al igual que el descenso de la absorbancia y del contenido de TPH, mientras que la fluorescencia disminuyó un 12%. Las metodologías empleadas permiten evaluar la degradación fotoquímica del petróleo tipo Escalante en el agua de mar. Los resultados obtenidos sugieren que la irradiación con luz UV-A conduce a la transformación de los asfaltenos del petróleo, en mayor proporción, lo cual puede ser atribuido a la formación de compuestos oxigenados no fluorescentes y a la destrucción de estructuras poliaromáticas [2].

Referencias

- 1) Mullins, O. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2011**, 4:393-418.
- 2) Pesarini, P. F., Silva de Souza, R. G., Nicodem, D. E., de Lucas, N. C. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2010**, 214, 48-53.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E12 - ESTUDIO CINÉTICO E IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS DE LAS REACCIONES DE GLICOLES CON RADICALES OH Y ATOMOS DE Cl

Barrera J.A., Garavagno M.A., Dalmasso P.R., Taccone R.A.

INFIQC- Depto. de Físico Química, Facultad de Ciencias Química, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Pab. Arg., Ala 1, Córdoba, Argentina.
rtaccone@fcq.unc.edu.ar

Introducción: Importantes cantidades de hidrocarburos oxigenados, son emitidos a la atmósfera cada año por fuentes antropogénicas, entre ellos los glicoles. La importancia de su potencial atmosférico depende de las transformaciones que se llevan a cabo en la troposfera, de la naturaleza de sus productos y del tiempo de vida atmosférico de cada especie [1]. Las reacciones con el radical OH y el átomo de Cl, son uno de los principales mecanismos de remoción de la atmósfera.

Objetivos: Determinar la constante de velocidad (k) en fase gaseosa de las siguientes reacciones: OH/Cl + CH₃OCH₂CH₂CH₂OH y CH₃OCH(CH₃)CH₂CH₂OH, a fin de ampliar las escasas bases de datos cinéticos existentes de este tipo de reactivos, como parte de los trabajos en curso que se llevan a cabo en nuestros laboratorios[2], y determinar el impacto atmosférico de estos compuestos. Evaluar la tendencia de reactividad y compararlas con cálculos SAR.

Metodología: Las k de las reacciones son determinadas mediante el método de velocidades relativas: OH/Cl + HCE  Productos (1)
OH/Cl + Referencia  Productos (2)

El principio de este método [1], se basa en medir la velocidad de decaimiento de la oxidación por OH/Cl con los Glicoles, relativo a un compuesto de referencia, para lo cual las k de la reacción de oxidación con el radical OH y el átomo de Cl son conocidas.

Las k se determinaron a 298 K y a una atmósfera de presión, utilizando aire sintético como gas baño. El dispositivo experimental utilizado para determinar la velocidad relativa consiste en un sistema de vacío sin grasa, una bolsa colapsable Tedlar de 80L y un CG/FID/MS.

Resultados: Se obtuvieron las k_{OH} , utilizando como compuestos de referencia 1-penteno y butiraldehído, y las k_{Cl} utilizando ciclopentano y n-pentano, son: $k_{OH}^{POL} = (2.15 \pm 0.28) \times 10^{-10}$; $k_{OH}^{(3-M-1-BOL)} = (2.38 \pm 0.31) \times 10^{-10}$; $k_{OH}^{(3-M-1-POL)} = (2.66 \pm 0.23) \times 10^{-10}$; $k_{Cl}^{(3-M-1-BOL)} = (2.95 \pm 0.27) \times 10^{-10}$, todas en unidades de cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Se observó que la influencia del grupo -O-, en comparación con los correspondientes alcanos y alcoholes, produce un aumento en la reactividad. Se evaluaron productos y se propuso un mecanismo de reacción.

A partir de los resultados obtenidos se calcularon parámetros que indican su posible impacto ambiental. Se evaluó el tiempo de vida troposférico y su potencial de disminución de la capa de ozono (POCP) y el potencial de calentamiento global (GWP).

Referencias: [1] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts, Jr., Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press, N.Y., 2000.

[2] Barrera J.A., Dalmasso P.R., Taccone R.A., Lane S.I., *Environ Sci Pollut Res.*, 2017, 24, 26049-26059.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

E13 - REACCIONES QUÍMICAS EN CONDICIONES DE PLASMA

Rodriguez, Raul Ariel¹, Castro, Hernán Ariel^{1,2} y Bianchi, Hugo Luis^{1,2}.

1- CNEA, CAC, Av. General Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina 2- ECyT, UNSAM, Martín de Irigoyen 3100 (1650) San Martín, Argentina

e-mail: raularielrodriguez@cnea.gov.ar, hcastro@cnea.gov.ar, bianchi@cnea.gov.ar

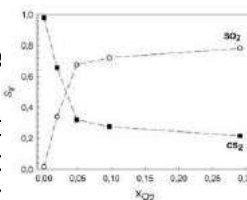
Introducción

Las resinas de intercambio iónico poliméricas son materiales empleados en un amplio espectro de industrias donde son utilizados para el control de la calidad química del agua y en sistemas de limpieza. Una vez agotados, estos materiales pueden convertirse en uno de los desechos operativos más importantes en términos de volumen. En los últimos años nuestro grupo ha estudiado la posibilidad de aplicar un tratamiento térmico a estos residuos para, entre otras cosas, reducir su volumen y el tratamiento del efluente gaseoso complejo generado mediante plasma [1].

En trabajos anteriores, empleando un reactor de plasma en flujo en condiciones sub-atmosféricas, se han presentado resultados de reacción química en condiciones de plasma empleando aminas como moléculas modelo. En el presente trabajo se presentarán resultados de ensayos empleando DMSO como modelo, donde se estudiaron la eficiencia de remoción del compuesto y la influencia de diversos parámetros de operación sobre los productos finales.

Resultados

Se observó un alto grado de destrucción y remoción (>99%) en los medios de reacción evaluados. El azufre proveniente de DMSO se oxida a formar SO_2 , CS_2 y S^0 dependiendo de las condiciones oxidantes. Con el incremento de la fracción molar de O_2 y H_2O en el medio, se observa un aumento de la selectividad de formación de SO_2 (ver figura). El tiempo de residencia (t_R) del compuesto también juega un rol importante. Al aumentar el t_R se observa una caída del



DMSO, como así también, de algunos hidrocarburos de bajo peso molecular y de CS_2 generados a partir de su degradación. La formación de SO_2 y CO_2 como productos mayoritarios se ve favorecida.

Conclusiones

Se logró obtener una eficiencia alta de remoción del DMSO bajo las condiciones de reacción estudiadas. El estudio de los parámetros de operación es de gran importancia a la hora de evaluar la posibilidad de aplicar un proceso a mayor escala. Medios oxidantes y el ajuste del tiempo de residencia del compuesto en el reactor aseguran que el azufre del medio se desplace hacia la formación de SO_2 . No obstante, es necesario tener en cuenta que el SO_2 no puede ser emitido a la atmósfera por sus implicancias ambientales y debe ser removido en una etapa posterior del proceso, por ejemplo, a través del acondicionamiento de los gases en un sistema lavador de gases.

Referencias

1-Castro, H., Luca, V., Bianchi, H.L., Environ Sci Pollut Res, **2018**, 25, 21403– 21410.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E14 - DESCOMPOSICIÓN FOTOQUÍMICA DE BROMOTIOFENOS EN PROPANOL

Acuña Brenda¹, Gallegos Verónica¹, Afonso Alba¹, Díaz Marta¹ y Herrera Olga¹.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Ruta Provincial Nro. 1, km 4, Ciudad Universitaria, 9000, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.
e-mail: masusdiaz@hotmail.com

Introducción

El estudio de la fotoquímica de compuestos aromáticos y heteroaromáticos halosustituidos ha recibido considerable importancia en los últimos años, es escasa la información cinética existente de las reacciones del tiofeno y sus derivados. En este trabajo se estudia la descomposición fotoquímica de 2-bromotiofeno y 3-bromotiofeno en propanol a temperatura ambiente, se determinan los coeficientes de velocidad de pseudo-primer orden y los rendimientos cuánticos de fotodescomposición en presencia de oxígeno, usando como actinómetro el ferrioxalato de potasio [1].

Resultados

El espectro de absorción de 2-bromotiofeno (2-BrTh) y 3-bromotiofeno (3-BrTh) en propanol presentan un máximo de absorción a 236 243 nm, respectivamente. La fotólisis a 253,7 nm a temperatura ambiente produce cambios en el espectro de absorción que pueden ser atribuidos a la disminución de los bromotiofenos estudiados y a la formación de tiofeno. En el solvente estudiado se observa un decaimiento exponencial de primer orden de la concentración de 2-BrTh y 3-BrTh, con el tiempo de irradiación hasta el 10 % de conversión, demostrando que la reacción es de pseudo-primer orden. Se determinaron los coeficientes de velocidad de pseudo- primer orden (k) en propanol para ambos bromotiofenos, en soluciones aireadas y con burbujeo de nitrógeno, y el rendimiento cuántico de fotodescomposición (Φ). Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla:

Bromotiofeno	Características de la Solución	$k \times 10^5 (s^{-1})$	Φ
2-BrTh	Aireada	$1,34 \pm 0,09$	0,061
	En atmósfera de nitrógeno	$0,39 \pm 0,03$	-
3-BrTh	Aireada	$0,31 \pm 0,18$	0,089
	En atmósfera de nitrógeno	$0,24 \pm 0,005$	-

Conclusiones

La fotodescomposición de los bromotiofenos estudiados en propanol hasta un 10 % de conversión, muestra una cinética de pseudo- primer orden. En concordancia con la información de literatura, los Φ de fotodescomposición determinados para 2-BrTh y 3-BrTh en propanol, usando ferrioxalato de potasio, se encuentran dentro del intervalo de 0,04-0,10 obtenido en estudios previos para bromotiofenos en otros solventes.

Referencias

1) Hatchard, C. G., Parker, C. A., Proc. Roy. Soc. A., **1956**, 76, 518-536.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E15 - ESTUDIO DE LA FOTODEGRADACIÓN DE METILPARABENO Y PROPILPARABENO EN SOLUCIÓN ACUOSA POR IRRADIACIÓN A 254 nm

Afonso Alba¹ y Díaz, Marta¹

¹Departamento Química, Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, UNPSJB. Comodoro Rivadavia (9000), Chubut. albainesafonso@gmail.com

Introducción: Metilparabeno (MP) y Propilparabeno (PB) son compuestos derivados de ésteres del ácido p-hidroxibenzoico, utilizados como agentes antimicrobianos en productos farmacéuticos y cosméticos. Dada su implicancia ambiental por su presencia en diferentes ambientes acuáticos y potencial actividad como disruptores endócrinos, se han estudiado métodos alternativos para su eliminación. Por ello resulta de interés el estudio de su fotodegradación en solución acuosa por irradiación a 254 nm.

Resultados: La concentración inicial de las soluciones de MP y PP en solución acuosa a pH 7 fue 1×10^{-5} M. La fotólisis se realizó durante 120 minutos hasta conversión $<10\%$, utilizando radiación proveniente de una lámpara de mercurio de baja presión a 254 nm de 6 W de potencia a temperatura ambiente. Los cambios de concentración de MP y PP, durante la fotólisis fueron determinados por espectrofotometría UV-visible y el rendimiento cuántico (Φ) de fotodescomposición fue determinado utilizando como actinómetro ferrioxalato de potasio[1]. El espectro de absorción de las soluciones acuosas de MP y PP, presentan un máximo a 256 nm. La fotólisis a 254 nm a temperatura ambiente produce cambios en el espectro de absorción que pueden atribuirse a su fotodegradación. A partir de los experimentos realizados, se determinó el coeficiente de velocidad de pseudo-primer orden y el Φ de fotodescomposición, en soluciones aireadas, con burbujeo de Nitrógeno y en presencia de azida, conocido desactivador de oxígeno singlete. Los resultados obtenidos en este trabajo se resumen en la siguiente Tabla:

PBs	Características de la Solución	$k \times 10^4$ (min^{-1})	Φ de fotodescomposición
MP	Aireada	(1,93±0,55)	(0,0055±0,00030)
	Con burbujeo de nitrógeno	(1,22±0,10)	(0,0037±0,00008)
	Con azida 5×10^{-3} M	(0,99±0,10)	-
PP	Aireada	(2,02±0,26)	(0,0014±0,0005)
	Con burbujeo de nitrógeno	(1,64±0,81)	0,0003±0,00003
	Con azida 5×10^{-3} M	(2,06±0,30)	-

Conclusiones: MP y PP se degradan en solución acuosa con irradiación a 254 nm, siguiendo una cinética de pseudo-primer orden. Los valores de los coeficientes de velocidad de pseudo-primer orden obtenidos muestran que la degradación es inhibida para ambos en soluciones con burbujeo de nitrógeno y para MP en presencia de azida. Los resultados obtenidos sugieren participación de especies reactivas de oxígeno en su fotodegradación.

Referencias

- 1) Hatchard, C. G. , Parker, C. A. , Proc. Roy. Soc., **1956**, 76, 518-536.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E16 - INFLUENCIA DE DIÓXIDO DE AZUFRE Y AGUA EN LA FORMACIÓN DE AEROSOL SECUNDARIOS EN LA OZONOLISIS DE ESTIRENO E INDENO

Bracco, Larisa L.B. ¹; Tuccheri, María Eugenia¹; Escalona, Alba ²; Díaz de Mera, Yolanda ²; Aranda, Alfonso ², Rodríguez, Ana María ³; Rodríguez, Diana ³.

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata 1900, Argentina

²Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Avenida Camilo José Cela s/n, 13071, Ciudad Real, España.

³Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias Ambientales y Bioquímica, Avenida Carlos III s/n, 45071 Toledo, España.

mtuccheri@inifta.unlp.edu.ar, bracco@inifta.unlp.edu.ar

Introducción. Los aerosoles secundarios (SOA) son considerados como una de las principales fuentes de incertidumbre en la comprensión actual del clima de nuestro planeta [1]. Se encontró que los compuestos aromáticos son potentes precursores de SOA en áreas contaminadas. Por lo tanto se vuelven esenciales los estudios de los mecanismos de formación de SOA a partir de especies aromáticas para comprender su rol en la generación total de aerosoles atmosféricos. Este trabajo reporta un estudio de la ozonólisis de estireno e indeno en presencia de SO₂, y el efecto del agua en las mismas. Se analizaron en detalle las reacciones de los correspondientes intermediarios de Cregee formados en la ozonólisis y las posibles vías de formación de agentes de nucleación para la formación de partículas.

Resultados.

Se efectuaron cálculos mecanocuánticos al nivel de teoría BMK/6-311++G(2df,2pd) para calcular todos parámetros moleculares y la energética. Se realizó un análisis detallado para identificar los canales de reacción, las especies responsables de la formación de nuevas partículas y el rendimiento de cada canal mediante el cálculo de las constantes específicas de velocidad utilizando la teoría de RRKM. Estos resultados, junto con las determinaciones experimentales efectuadas en una cámara de teflón colapsable permitieron comprender que para estireno [2], el SO₂ juega un rol en la oxidación de los intermediarios de Cregee y favorece la formación de partículas. Para indeno el SO₂ se comporta como un catalizador en la producción de productos condensables. La producción de aerosoles secundarios fue inhibida por el H₂O en ambos casos.

Conclusiones.

La producción de SO₃ y su subsiguiente conversión en H₂SO₄ a partir de la reacción del intermediario de Criegee H₂COO en la ozonólisis de estireno hace que este compuesto aromático tenga un alto potencial de formación de aerosoles en la atmósfera. Los productos orgánicos provenientes de la ozonólisis del indeno son menos eficientes en la formación de SOA.

Referencias

- 1) IPCC Climate Change 2013, Eds, Stocker, T. F. et al., Cambridge Univ. Press.
- 2) Díaz-de-Mera, Y. et al, *Atmos. Environ.*, **2017a**, 171, 25-31.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E17 - DEGRADACIÓN DE FLUOROQUINOLONAS EN CONDICIONES DE ESTRÉS OXIDATIVO

Challier, Cecilia¹, Parramón, Charis ¹, Spesia, Mariana ¹, Altamirano, Marcela¹, Criado, Susana¹.

1- Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas Físicoquímicas y Naturales, UNRC. Ruta Nac. 36, Km 601, X5804BYA Río Cuarto, Córdoba.
cchallier@exa.unrc.edu.ar

Enoxacina (Enx) es un antibiótico correspondiente a la segunda generación de la familia de las fluoroquinolonas (FQ), ampliamente utilizado para tratamiento de infecciones complejas del tracto urinario. Estudios recientes han demostrado que Enx posee un efecto inhibitorio específico en el crecimiento de células tumorales, a través del incremento de la producción de microRNA, un agente supresor tumoral, como como así también a través de su capacidad de generación de especies reactivas de oxígeno (EROs).¹ En este contexto, considerando el potencial uso de este medicamento como agente anticancerígeno, y las condiciones de estrés oxidativo asociadas a los entornos celulares en el cáncer², resulta de gran interés contar con estudios que permitan evaluar la degradación de Enx debido a EROs. La importancia de dichos estudios radica en la potencial pérdida del efecto terapéutico de Enx y/o toxicidad de sus productos de oxidación, derivados de la degradación mediada por EROs. En este trabajo, la degradación de Enx se investigó mediante procesos sensibilizados por Riboflavina (Rf), un sensibilizador natural capaz de generar diferentes EROs. Los resultados indican la interacción de Enx con los estados excitados de Rf, como así también la participación de diferentes EROs (oxígeno singlete, radical oxidrilo, peróxido de hidrógeno, radical anión superóxido) en la fotodegradación del antibiótico. La cuantificación de la contribución de oxígeno singlete en la degradación de Enx se realizó mediante procesos sensibilizados por Rosa de Bengala (RB), un sensibilizador generador exclusivo de dicha ERO. La constante de velocidad de desactivación reactiva de oxígeno singlete (k_r) por Enx, obtenida mediante la aplicación del método comparativo de Foote y Ching³ fue de $5,6 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

¹. Por otro lado, se evaluó la capacidad antimicrobiana de los productos de degradación mediada por EROs de Enx, en cepas de *E. coli* y *S. aureus*, en presencia de muestras de Enx irradiadas durante diferentes períodos de tiempo. Los resultados que emergen de esta investigación permiten evidenciar la degradación de Enx en presencia de diferentes EROs. El impacto de esta contribución resulta sumamente importante, considerando la posibilidad de que Enx se encuentre en microentornos celulares expuestos a altas concentraciones de EROs, asociadas a patologías oncológicas.

Referencias

- 1) Melo S, Villanueva A, Moutinho C, et al. Small molecule enoxacin is a cancer-specific growth inhibitor that acts by enhancing TAR RNA-binding protein 2-mediated microRNA processing. *Proc Natl Acad Sci U S A.* **2011**;108(11):4394-9.
- 2) Toyokuni S, Okamoto K, Yodoi J, and Hiai H. Persistent oxidative stress in cancer. *FEBS Lett* **1995**, 358: 1-3.
- 3) Foote CS, Ching TY. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97,6209.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E18 - GENERACION EN FASE GASEOSA Y DISOCIACION INDUCIDA POR COLISION DE COMPLEJOS $[\text{Ni}(\text{H})(\text{L})]^+$ y $[\text{Co}(\text{H})(\text{L})]^+$ (L = MELAMINA)

Olmedo, Walter E.; Rossa, Maximiliano.

INFIQC (CONICET, Universidad Nacional de Córdoba -UNC-), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, UNC, Ciudad Universitaria, X5000IUS Córdoba, Argentina
walter17.2.1994@gmail.com; mrossa@fcq.unc.edu.ar

Introducción: El estudio de la estructura, las propiedades electrónicas y las reacciones en fase gaseosa de complejos conformados por cationes Ni^+ y Co^+ reviste particular interés en Catálisis heterogénea, debido a su amplia gama de reactividades hacia moléculas de variada naturaleza, especialmente hacia la activación de metano y pequeños hidrocarburos.¹ Así, aunque el catión Ni^+ aislado no es capaz de activar metano a temperatura ambiente en condiciones de colisión única, su coordinación con ligandos de capa abierta como el átomo de H, $[\text{NiH}]^+$, incrementa notablemente su reactividad hacia metano en tales condiciones.^{1,2}

La investigación en el campo tiene relevancia a nivel fundamental, ya que revela las propiedades reactivas intrínsecas del complejo metálico aislado, concebido como sitio individual catalíticamente activo, y sirve como modelo de catalizador de átomos individuales (*single-atom catalyst*).¹ En este trabajo se informa la generación de complejos mixtos $[\text{Ni}(\text{H})(\text{L})]^+$ y $[\text{Co}(\text{H})(\text{L})]^+$ (L = melamina), que combinan ligandos de capa cerrada (melamina) y abierta (H), en condiciones de espectrometría de masas en tándem, y su fragmentación mediante Disociación Inducida por Colisión (CID).

Resultados: Los complejos $[\text{Ni}(\text{H})(\text{L})]^+$ y $[\text{Co}(\text{H})(\text{L})]^+$ se generaron a partir de soluciones con iguales concentraciones (1 ppm; solvente $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1) de melamina y cationes Ni^{2+} o Co^{2+} , mediante una fuente de Ionización por Electrospray acoplada a un espectrómetro de triple cuadrupolo (Waters Xevo TQD). El complejo de melamina protonada, $[\text{LH}]^+$, se generó en idénticas condiciones con fines comparativos. La mayoría de canales de CID (gas de colisión: Ar) observados para $[\text{Ni}(\text{H})(\text{L})]^+$ y $[\text{Co}(\text{H})(\text{L})]^+$ son compatibles con la fragmentación del ligando melamina, aunque a energías de colisión superiores a las requeridas para fragmentar $[\text{LH}]^+$. Cálculos teóricos a nivel DFT (B3LYP/TVZP) de los complejos dicoordinados $[\text{Ni}(\text{H})(\text{L})]^+$ y $[\text{Co}(\text{H})(\text{L})]^+$ revelan que la carga positiva se encuentra mayormente localizada sobre los átomos metálicos, que establecen una interacción principalmente electrostática con ambos ligandos. La evidencia conjunta sugiere una baja labilidad del ligando melamina en los complejos estudiados, y una alta estabilidad relativa de los mismos frente a procesos colisionales a temperatura ambiente.

Conclusiones: Los complejos $[\text{Ni}(\text{H})(\text{L})]^+$ y $[\text{Co}(\text{H})(\text{L})]^+$ resultan potenciales candidatos para estudios de activación de metano y pequeños hidrocarburos a temperatura ambiente, en fase gaseosa y en condiciones de colisión única, que ofrecerían un interesante contraste con estudios recientes sobre complejos $[\text{Ni}(\text{H})(\text{L})]^+$,² con ligandos heteroatómicos de menor número de átomos de nitrógeno y de capa abierta.

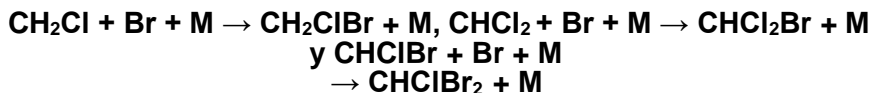
Referencias

- 1) Schwarz, H., *Isr. J. Chem.*, **2014**, 54, 1413-1431.
- 2) Schwarz, H. et al., *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 14430-14433.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E19 - ESTUDIO CINÉTICO TEÓRICO DE LAS REACCIONES DE RECOMBINACIÓN



Bracco Larisa L. B., Tucceri M. Eugenia y Cobos Carlos J.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La
Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata 1900, Argentina
lbracco@inifta.edu.ar

Introducción. Es bien conocido que la concentración de ozono troposférico es afectada por la presencia de una serie de compuestos químicos conteniendo átomos de bromo. Diversos estudios indican que estos átomos una vez liberados en la atmósfera son aproximadamente sesenta veces más eficientes que los de cloro en la destrucción de ozono, debido a su participación en diversos ciclos catalíticos tanto en la estratósfera como en la tropósfera. Las fuentes principales de origen natural y antropogénico de átomos de bromo son: la molécula CH_3Br , halones sintéticos utilizados principalmente como agentes extinguidores de fuego como CF_2Br_2 , CF_2ClBr , CF_3Br y $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ y otros halones de origen oceánico como CH_2Br_2 , CHBr_3 , CH_2ClBr , CHCl_2Br y CHClBr_2 . Para evaluar el impacto de estas especies en la química atmosférica se requiere conocer la energética de las mismas y dilucidar los mecanismos de reacción correspondientes. Relacionado con este último aspecto, es fundamental determinar las constantes de velocidad y las energías de activación de reacciones en las que intervienen átomos de bromo y los radicales haloalquilo liberados simultáneamente en el proceso fotolítico primario inducido por la luz solar. En particular se realizó un estudio teórico de la cinética de las reacciones: $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClBr} + \text{M}$ (1), $\text{CHCl}_2 + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{CHCl}_2\text{Br} + \text{M}$ (2) y $\text{CHClBr} + \text{Br} + \text{M} \rightarrow \text{CHClBr}_2 + \text{M}$ (3). Con el fin de analizar la dependencia de las reacciones con la presión y la temperatura, se calcularon los coeficientes de velocidad en los límites de baja (k_0) y alta presión (k_∞) a distintas temperaturas y se construyeron las curvas de *falloff*.

Resultados. La metodología teórica empleada se basa en cálculos de orbitales moleculares *ab initio* y DFT de alto nivel, en particular se utilizaron los métodos B3LYP con la base 6-311++G(3df,3pd), CBS-QB3, G3S y G4. Las k_0 se calcularon a partir de la teoría de reacciones térmicas unimoleculares a bajas presiones, y las k_∞ mediante el modelo SACM/CT en un rango de temperatura comprendido entre 200 y 400 K. Los resultados al nivel G4 y $T=300$ K expresados en $\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$ [M] = Ar, son: $k_{\infty 1} = 5.8 \times 10^{-11}$, $k_{01} = [\text{M}] 2.22 \times 10^{-36}$, $k_{\infty 2} = 1.4 \times 10^{-10}$, $k_{02} = [\text{M}] 2.7 \times 10^{-32}$, $k_{\infty 3} = 7.6 \times 10^{-11}$, $k_{03} = 1.7 \times 10^{-32}$.

Conclusiones. Se han calculado por primera vez los coeficientes de velocidad de las reacciones mencionadas. En ausencia de información experimental, se sugiere su uso para el modelado de la química atmosférica.

Referencias.

1) R. von Glasow, R. von Kuhlmann, M. G. Lawrence, U. Platt, P. J. Crutzen, Impact of reactive bromine chemistry in the troposphere, *Atmos. Chem. Phys.* 4, (2004) 2481-2497.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E20 - REACCIÓN DE DI-CLORO METIL METIL ÉTER CON EL RADICAL OH. EVALUACIÓN CINÉTICA E IMPLICANCIAS ATMOSFÉRICAS.

Mahecha, Genesys; Garavagno, María, Jara-Toro, Rafael, Taccone Raúl; Pino
Gustavo

INFIQC- Depto. de Físico Química, Facultad de Ciencias Química, Universidad
Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Pab. Argentina, Ala 1, (5000) Córdoba.
Mail: genesys.mahecha@unc.edu.ar; gpino@fcq.unc.edu.ar

Introducción: Un gran número de compuestos orgánicos volátiles (COVs) son emitidos a la atmósfera tanto biogénica como antropogénicamente. Por este motivo, en los últimos años, ha crecido la demanda de parámetros cinéticos de las reacciones más importantes que ocurren en la atmósfera, principalmente por el rol que juegan en la contaminación en ambientes cerrados y la formación de aerosoles secundarios. Es conocido que la principal vía de remoción de los COVs en la troposfera durante las horas del día es la reacción con el radical OH [1]. La obtención de los coeficientes de velocidad de las reacciones de este radical con los diferentes compuestos emitidos a la atmósfera es importante para estimar sus tiempos de residencia y consecuentemente calcular índices de su impacto ambiental.

En el presente trabajo se presenta la determinación experimental, del coeficiente de velocidad relativo, a 298 K y una atmósfera de presión, para la reacción del radical OH con Cl₂CHOCH₃ (DCIMME), en continuidad con los éteres ya estudiados en nuestro laboratorio. [2].

Resultados: El sistema experimental empleado consistió en una cámara de simulación de condiciones atmosféricas, de paredes colapsables, de película de teflón de 80 L. La misma está rodeada por lámparas germicidas que emiten radiación UV con un máximo a $\lambda=254$ nm, a fin de generar *in situ* el radical OH a partir de H₂O₂, su precursor fotolítico. En cada experimento se sigue el consumo del éter y de un compuesto de referencia, por la reacción con el radical OH en función del tiempo, con un cromatógrafo CG-FID.

El coeficiente de velocidad de la reacción estudiada es determinada mediante el método de velocidades relativas, obteniéndose el valor $k(\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3) = (1.1 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se empleó como reacción de referencia, la del radical OH con pentano. De los resultados obtenidos se calcularon parámetros que indican su posible impacto ambiental [3]. Se evaluó el tiempo de vida troposférico (η) y su potencial de disminución de la capa de ozono (ODP).

Conclusiones: Los resultados sugieren que el DCIMME será degradado cerca de la fuente de emisión ya que su tiempo de vida troposférico es relativamente bajo, causando un efecto menor sobre la destrucción de la capa de ozono.

Referencias bibliográficas:

- [1] BJ Finlayson-Pitts, JN Pitts Jr. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, N.Y., 2000.
- [2] Dalmasso, P; Taccone, R.; Nieto, J.; Cometto, P.; Lane, I, *J.Phys.Org.Chem.* **2008**, 21,393-396.
- [3] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*; Wiley: N.Y., 1998.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E21 - ESPECTROSCOPIA DE DISOCIACION MULTIFOTONICA IR Y DE FOTOFRAGMENTACION UV DE ACIDO CIAMELURICO CATIONIZADO EN FASE GASEOSA

Olmedo, Walter E.¹; Cruz Ortiz, Andrés F.¹; Jiménez, Liliana B.²; Maitre, Philippe³; Jouvét, Christophe⁴; y Rossa, Maximiliano¹.

¹INFIQC (CONICET-UNC), Dpto. de Físicoquímica, Fac. de Cs. Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, UNC, X5000IUS Córdoba, Argentina. ²INFIQC, Dpto. de Química Orgánica, Fac. de Cs. Químicas, UNC. ³Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Saclay, CNRS, F-91405 Orsay, France. ⁴Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, Aix-Marseille Université, CNRS, 13397, Marseille, France. walter17.2.1994@gmail.com; mrossa@fcq.unc.edu.ar

Introducción: El nitruro de carbono sólido con estructura de grafito (gCN) presenta notables propiedades catalíticas en procesos de variada naturaleza, especialmente el de *water-splitting* fotoinducido.^{1,2} Estudios recientes muestran que ciertas variedades amorfas o poliméricas (oligómeros de moléculas de heptazina) presentan eficiencia fotocatalítica comparable o mayor que estructuras cristalinas -grafíticas.^{3,4} En este contexto, el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de derivados de la heptazina, con grupos donores y aceptores de electrones, ha cobrado particular relevancia como potenciales (foto)catalizadores moleculares.^{3,4}

El ácido ciamelúrico (Ciam) es un derivado trisustituido de la heptazina con grupos -OH, moderadamente soluble en agua, y una variedad de tautómeros (17) de tipo ceto-enólicos presentes en solución.⁵ En este trabajo, se presentan determinaciones, en condiciones de espectrometría de masas en tándem, de los espectros de Disociación Multi-Fotónica Infrarroja (*IRMPD*) a temperatura ambiente del Ciam protonado CiamH⁺, y de fotofragmentación láser ultravioleta (UV) a una temperatura de 15 K del Ciam acomplejado con iones sodio, Na⁺(Ciam).

Resultados: Las especies CiamH⁺ y Na⁺(Ciam) fueron generadas en fase gaseosa mediante una fuente de Ionización por Electrospray. La asignación del espectro *IRMPD* de CiamH⁺ (1000-2000 cm⁻¹) se efectuó mediante cálculos a nivel DFT [B3LYP/6-311++G(d,p)] considerando la forma trioxo- y tres formas tautoméricas ceto-enólicas adicionales. Por su parte, el espectro de fotofragmentación UV (225-410 nm) de Na⁺(Ciam) coincide con transiciones electrónicas adiabáticas calculadas [CC2/def2-SVP] considerando estados excitados de los mismos cuatro tautómeros con sodio, aunque el canal de fragmentación observado (m/z = 112) no puede ser explicado teóricamente, probablemente debido a la participación de estados de transferencia de carga de muy alta energía, accesibles sólo mediante absorción di- o tetra-fotónica.

Conclusiones: La diversidad isomérica de Ciam acomplejado por cationes observada, revela múltiples potenciales sitios moleculares reactivos. La presencia de sustituyentes -OH (donores de electrones) parece reducir la eficiencia de procesos de fragmentación fotoinducidos en procesos monofotónicos, en línea con estudios recientes.⁴

Referencias

- 1) McMillan, P. F. *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 15613-15638.
- 2) Gomez, C. G. *et al.*, *Nanoscale*, **2017**, 9, 11170-11179.
- 3) Domcke, W. *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121, 4754-4764.
- 4) Domcke, W. *et al.*, *ChemRxiv.*, **2018**. doi.org/10.26434/chemrxiv.6843812.v1.
- 5) Kroke. E. *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 2032-2062.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E22 - DEGRADACIÓN TROPOSFÉRICA DE 2-BUTANOTIOL CON ÁTOMOS DE CLORO Y RADICALES OH: CINÉTICA Y DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

L. Cardona Alejandro¹, Gibilisco Rodrigo², Wiesen Peter² y Teruel Mariano¹.

¹LUQCA-Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

²Bergische Universität Wuppertal, Institute for Atmospheric and Environmental Research, 42097 Wuppertal / Germany.

mteruel@unc.edu.ar

Los compuestos orgánicos volátiles azufrados (VOSCs por su sigla en inglés) son emitidos por fuentes biogénicas y antropogénicas. Estas emisiones contribuyen a las concentraciones locales, que podrían exceder los umbrales de olor y toxicidad, causando problemas de salud incluso a bajas concentraciones. Por lo tanto, las investigaciones sobre las principales vías de fotooxidación de esos compuestos son importantes para evaluar sus impactos ambientales y los efectos en la salud humana. En este sentido hemos estudiado la degradación por radicales troposféricos (OH y Cl) de el 2-butanotiol simulando condiciones atmosféricas de presión y temperatura.

Los experimentos se han realizado en una cámara de simulación atmosférica de vidrio con capacidad de 480 Litros a 298 ± 2 K y 1 atmósfera de presión de aire sintético, usando FTIR como método de detección. Se han obtenido por primera vez los coeficientes de velocidad en fase gaseosa de la reacción de 2-butanotiol con radicales hidroxilo (OH) y átomos de cloro (Cl) por el método de las velocidades relativas. Los coeficientes de velocidad obtenidos en este estudio fueron, $k_{OH} = (2.7 \pm 0.6 \times 10^{-11})$ y $k_{Cl} = (3.2 \pm 0.7 \times 10^{-10})$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$). Se compararon los valores con compuestos similares en orden de establecer una relación estructura reactividad.

Además, se realizó la identificación de los productos de degradación para la reacción de 2-butanotiol con OH y Cl, en ausencia de NO_x. Como productos principales se identificó el dióxido de azufre (SO₂), y aldehídos de 2, 3 y 4 carbonos, además de H₂O y HCl como productos de reacción con radicales OH y Cl, respectivamente. Se postulan los mecanismos de degradación de los compuestos estudiados para formar las especies identificadas. La formación de H₂O y HCl es evidencia que para ambas reacciones la abstracción de hidrógeno es la vía mayoritaria. En este sentido, la formación de SO₂ sugiere que la abstracción se da principalmente en el grupo SH. De manera complementaria se discuten las implicaciones atmosféricas como los tiempos de vida media atmosféricos y el potencial de acidificación de la atmósfera.

Referencias

- 1) Higgins, M. & Novak, J. T, *Water Environment Research*, **2006**, 78(3), 243-252.
- 2) Muezzinoglu, A. *Chemosphere*, **2003**, 51, 245-252.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E23 - ESTUDIO CINÉTICO Y MECANÍSTICO DE LA DEGRADACIÓN TROPOSFÉRICA DE LA 4-TERT-BUTILCICLOHEXANONA INICIADA POR ÁTOMOS DE Cl.

Baptista Andrea, Teruel Mariano y Blanco Belén.

Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC) CONICET. Facultad de Ciencias Químicas UNC. X5000.

E-mails: andreacarolinabaptista@gmail.com; mteruel@fcq.unc.edu.ar

La química de la tropósfera ha centrado su interés en el estudio cinético y mecanístico de compuestos orgánicos volátiles (COVs), como las cetonas, este tipo de compuestos provienen de fuentes biogénicas y antropogénicas, además representan una fuente importante de radicales libres en la tropósfera superior. El estudio cinético de las cetonas con átomos de Cl ha sido de relevancia puesto que este tipo de reacciones se plantea como una de las vías a través de las cuales se eliminan los COVs de la tropósfera. En el presente trabajo se realizó el estudio cinético de la 4-terbutilciclohexanona ($C_{10}H_{18}O$) con átomos de cloro a 298 K y 1 atm utilizando el método relativo mediante Cromatografía de Gases, con la detección por Ionización de Llama (CG-FID). Se determinó la constante de velocidad de la reacción $(3,2 \pm 0,8) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se comparó la constante cinética obtenida para la reacción del ciclohexano con átomos de cloro $(3,83 \pm 0,12) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ estudiada por Anderson y colaboradores (2007), donde la reactividad de la cetona con átomos de cloro disminuye respecto al alcano, debido a que la presencia del grupo carbonilo disminuye la reactividad.

Así mismo, al comparar la constante de velocidad obtenida con la constante cinética para la reacción de la ciclohexanona con átomos de cloro $(1,7 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ reportada por Martínez y colaboradores (2004), se encontró que la presencia del grupo *tert*-butilo en la 4-terbutilciclohexanona aumenta la reactividad de la cetona. El aumento en la reactividad coincide con lo reportado por Notario y colaboradores (2000). Se realizó, además el estudio mecanístico utilizando microextracción en fase sólida (SPME) y clorhidrato de *o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobencil) hidroxilamina como derivatizante. Identificándose los principales productos de reacción mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-MS), a partir de dichos productos se propuso un mecanismo de reacción. Estos resultados se consideran un aporte a los estudios mecanísticos de las cetonas, las cuales han sido muy poco estudiadas. Con los datos obtenidos se estimó el tiempo de vida troposférico de esta cetona con átomos de cloro $\tau_{Cl} = 86.8$ horas lo que con lleva implicaciones atmosféricas a nivel regional.

Referencias

- Anderson, R. S., Huang, L., Iannone, R., & Rudolph, J. (2007). Measurements of the $^{12}C/^{13}C$ kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of light alkanes with chlorine atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(3), 495-504.
- Martínez, E., Aranda, A., Díaz-De-Mera, Y., Rodríguez, A., Rodríguez, D., & Notario, A. (2004). Mechanistic and kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with cyclohexanone using an absolute and a relative technique; influence of temperature. *Journal of atmospheric chemistry*, 48(3), 283-299.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA

TUCUMÁN- ABRIL 2019

E24 - ESTUDIO CINÉTICO MECANÍSTICO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CICLOBUTANOL POR EL RADICAL OH EN ATMÓSFERAS LIMPIAS Y CONTAMINADAS CON NO

Garavagno, María de los Á.; Mahecha, Genesys; Hernández, Federico; Taccone, Raúl y Pino, Gustavo.

INFIQC (UNC-CONICET) - Dpto. de Físicoquímica - Fac. de Cs. Químicas - Centro Láser de Ciencias Moleculares - Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, Pabellón Argentina, 5000 Córdoba, Argentina.

e-mail: gpino@fcq.unc.edu.ar

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles, COVs, están involucrados en diversos procesos de la atmósfera y juegan un rol central en los procesos químicos que determinan la capacidad oxidativa de la tropósfera.

Las reacciones del radical OH con COVs representan el principal proceso de remoción de estos compuestos de la tropósfera,¹ por tal motivo, resulta de gran importancia determinar los coeficientes de velocidad y dilucidar los mecanismos de reacción entre estas especies.

Resultados

Se determinó la constante de velocidad a 296K para la reacción entre el radical OH y ciclobutanol a través de un método cinético relativo y utilizando decano como compuesto de referencia, en una cámara de simulación de condiciones atmosféricas acoplada a un CG-FID, obteniéndose un valor de $(7,33 \pm 0,03) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Los productos de la reacción fueron identificados y cuantificados mediante SPME-CG-MS. El principal producto de reacción, con un rendimiento del 60 %, en atmósferas limpias fue ciclobutanona, mientras que en atmósferas contaminadas con monóxido de nitrógeno (NO) su rendimiento disminuyó al 32 % observándose la aparición de tetrahidrofurano (THF) con un rendimiento del 30%. De igual forma, se estudió la subsecuente oxidación de THF por el radical OH, encontrándose formación de dihidrofurano (DHF) y butirolactona.

Se realizaron cálculos de estructura electrónica, a partir de métodos de primeros principios y DFT, con el objetivo de obtener una interpretación más profunda acerca del mecanismo de reacción operante entre ciclobutanol y OH.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos experimental y computacionalmente para la reacción de oxidación del ciclobutanol por el radical OH se propone un mecanismo general de reacción que transcurre a través de la abstracción del H en posición alfa del alcohol, por ser el canal que con menor energía de activación, dando lugar a la formación del radical alfaciclobutil. Este radical producto en atmósferas limpias reacciona para dar como principal producto de reacción la ciclobutanona y en atmósferas contaminadas con NO reacciona mediante caminos de reacción competitivos para dar ciclobutanona y THF como productos primarios de reacción.

Referencias bibliográficas

- 1) Kwok, E., Atkinson, R., *Atmos. Environ.*, **1995**, 29, 1685-1695.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E25 - ESTUDIOS CINÉTICOS DEL 2,4,4-TRIMETIL PENTANOL, 5-METILHEXAN-2-OL; 2,2DIMETILHEXAN-3-OL

Vila, Jesús Alberto; Rimondino, Guido Noé; Malanca, Fabio Ernesto.

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (CONICET) - Departamento de Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Córdoba – Ciudad Universitaria - (X5000HUA) Córdoba – Argentina.

jvila@fcq.unc.edu.ar

Introducción

La degradación atmosférica de los alcoholes se inicia como consecuencia del proceso de foto-oxidación de la molécula iniciada por radical OH. En estudios de laboratorio, es factible emplear átomos de cloro como iniciadores de la reacción, debido a la simplicidad con la que se pueden generar y la similitud en los mecanismos de reacción iniciado por radicales OH y átomos de cloro.

Al presente la mayoría de las determinaciones cinéticas de los alcoholes estudiados corresponden a aquellos de cadena corta, en tanto que las correspondientes a la de los alcoholes de cadena larga son escasas.

En este trabajo se aborda la determinación de la constante de velocidad de 5-metilhexan-2-ol (5M2H); 2,2-dimetilhexan-3-ol (2,2DM3H) y 2,4,4-trimetilpentanol (244TMP) con átomos de cloro a 298 K. Los valores obtenidos experimentalmente se compararon con los determinados mediante el método SAR (*Structure-Activity-Relationship*).

Resultados y conclusiones

Las mediciones cinéticas fueron realizadas siguiendo la variación temporal de los alcoholes mediante espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier, empleando una celda de infrarrojo de paso óptico largo (9 m). Se empleó el método relativo, utilizando como referencia 2-butanol y pentanol, debido a que los valores de sus constantes de velocidad son similares a las de los alcoholes estudiados ($1,13 \pm 0,1$) and $(2,63 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$).¹⁻³

Las constantes de velocidad obtenidas para 5-metilhexan-2-ol; 2,2-dimetilhexan-3-ol y 2,4,4-trimetilpentanol son: (2.64 ± 0.5) , (2.72 ± 0.5) , $(2.50 \pm 0.4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Las constantes de velocidad para los tres alcoholes están en el intervalo de valores típicos medidos para otros alcoholes de cadena larga ($2 - 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Las constantes de velocidad determinadas para estos alcoholes, sumadas a las disponibles en bibliografía, se utilizaron para determinar nuevos parámetros para el cálculo de constantes de velocidad de alcoholes con átomos de cloro mediante el método SAR. Los nuevos parámetros permiten obtener valores de constantes de velocidad teórica que muestran mejor concordancia con los determinados experimentalmente.

Referencias

- ¹. Ballesteros B, Garzon A, Jimenez E, Notario A, Albaladejo J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 1210. ²Wu H, Mu Y, Zhang X, Jiang G. *Int. J. Chem. Kinet.* 2003, 35, 81. ³Nelson L, Rattigan O, Neavyn R, Sidebottom H, Treacy J, Nielsen O.J. *Int. J. Chem. Kinet.* 1990; 22:1111–1126.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E26 - ESTUDIO DE PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE COMPUESTOS AROMÁTICOS IÓNICOS EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA INTERMOLECULAR

Krimer Nicolás¹ y Mirenda Martín¹.

¹ GQ, CAC, CNEA-CONICET. Av. General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Bs. As
Email: nkrimer@cnea.gov.ar

Introducción. Se desean obtener nuevos materiales basados en líquidos iónicos cuyos iones constitutivos sean capaces de transformar eficientemente energía de excitación en fluorescencia. Para ello se sintetizaron y estudiaron dos compuestos aromáticos iónicos: el 2-naftalensulfonato (NafS) de sodio y el 9,10-difenilantracensulfonato (DPAS) de sodio.

Resultados. Se estudió la fotofísica en solución del NafS y del DPAS en un intervalo de concentraciones comprendido entre 10^{-5} M y 10^{-2} M. Debido a la elevada absorbancia que presentan las soluciones fue necesario utilizar una técnica de medida desarrollada en nuestro grupo de trabajo previamente¹, que permite descontar los efectos de filtro interno. Los espectros de absorción de ambos compuestos no sufren cambios al aumentar la concentración. En la figura 1a se observa que, al aumentar la concentración de NafS, aparece una banda de excímero a 400 nm mientras decrece la banda del monómero a 340 nm. Por otro lado, se observa en la figura 1b un aparente decrecimiento en la emisión del DPAS al aumentar la concentración debido a la reabsorción. Al corregir por efecto de filtro interno, el rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) y los espectros del DPAS se mantienen constantes en todo el intervalo de concentraciones estudiados.

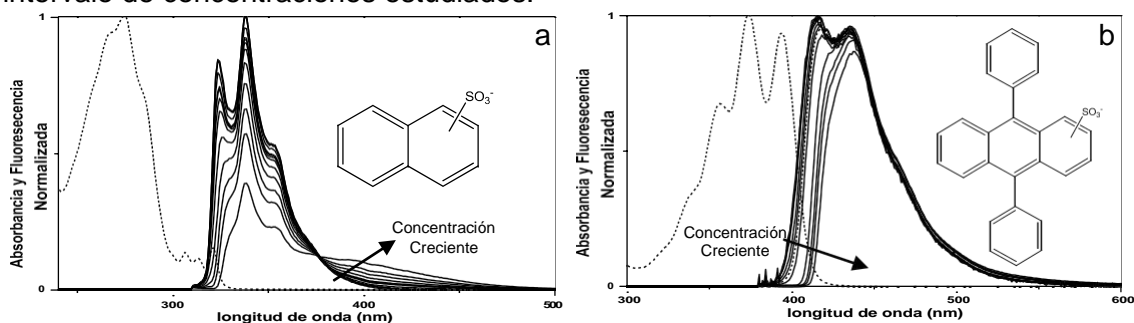


Figura 1: Espectros de absorción (línea punteada) y emisión (línea llena) de NaNafS en solución acuosa (a) y de NaDPAS en solución metanólica (b).

Conclusiones. El par de compuestos estudiados serán usados en la síntesis de nuevos líquidos iónicos para lograr una colección y aprovechamiento eficiente de la energía de excitación. El NafS puede ser usado como donador debido a que posee baja reabsorción y espectros de fluorescencia (monómero y excímero) que solapan con la absorción del DPAS. La constancia en el Φ_F del DPAS en todo el intervalo de concentración lo convierte en un excelente candidato como aceptor de la energía.

Referencias

1) Krimer N. Rodríguez D. Rodríguez H. y Mirenda M. *Anal. Chem.* **2017**, 89, 640



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E27 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FOTOQUÍMICA DE UN COLORANTE POLIMÉRICO DE FLAVIN MONONUCLEÓTIDO Y QUITOSANO

Sacchetto Julieta,¹ Prámparo Julieta¹, Natera José^{1,2}, Miskoski Sandra¹ y Massad Walter¹

1 Dpto de Química. Facultad de Ciencias Ex. Fis. Quim y Nat. UNRC. CONICET.

2 Facultad de Agronomía y Veterinaria UNRC

Ruta Nac. 8 Km 601. Río Cuarto Córdoba.

wmassad@exa.unrc.edu.ar

La contaminación del medio ambiente puede ocurrir por agentes procedentes de diferentes sectores como agricultura, industria, medicina y cosmética. Estos contaminantes eventualmente pueden llegar al ambiente acuático a través de varios procesos, y encontrarse en concentraciones relativamente significativas en las aguas superficiales y subterráneas de las que deben ser eliminados de manera eficiente.

Una de las principales vías de degradación de estos contaminantes, son las transformaciones fotoquímicas, las cuales pueden ser fotorreacciones directas o sensibilizadas por un colorante. Uno de los principales problemas de los procesos de fotosensibilización radica en la extracción del colorante una vez que se ha completado la reacción. Este problema se puede disminuir o resolver completamente con la utilización de colorantes poliméricos (CP) cuya solubilidad en agua cambie con el pH de la solución.

En este trabajo se presenta el desarrollo de un CP que posee como sensibilizador a flavin mononucleótido (FMN) y como polímero el polisacárido quitosano (CHI), obteniéndose así un colorante polimérico CHI-FMN el cual es fácilmente extraído del medio por cambio de pH, ya que es soluble en solución de ácido acético y precipita en solución de pH > 5.9. Por otra parte FMN es un sensibilizador natural presente en sistemas biológicos que genera diversas especies reactivas de oxígeno (ERO).

Una vez obtenido el CHI-FMN se llevó a cabo la caracterización fotoquímica y fotofísica del polímero. El espectro de especies transitorias, realizado por láser flash fotólisis para FMN y CHI-FMN muestra perfiles semejantes. También se determinó el rendimiento cuántico de oxígeno singlete (ϕ_{Δ}) para ambos compuestos, resultando menor el correspondiente al CP.

Por otra parte, llevando a cabo la fotólisis de CHI-FMN se advierte por espectrofotometría que la velocidad de desaparición de la banda de absorción de FMN es menor si el colorante se encuentra unido a CHI, esto indica que el polisacárido ejerce un efecto fotoprotector del colorante. Este hecho puede atribuirse a las propiedades antioxidantes del CHI y/o bien a una disminución en la probabilidad de encuentro reactivo entre moléculas del colorante al estar unido.

Conclusión: se ha logrado la obtención de un CP el cual si bien presenta un ϕ_{Δ} menor que el colorante libre tiene la ventaja de que el CHI-FMN es más fotoestable y puede ser removido fácilmente del medio de reacción.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

E28 - CANALES DE FRAGMENTACIÓN DEL AGREGADO [CITOSINA-Ag]⁺

Jara-Toro, Rafael;¹ Martínez Núñez, Emilio;² y Pino, Gustavo¹

1 Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET – UNC. Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

2 Departamento de Química Física, Facultad de Química, Campus Vida, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela 15782, España
gpino@fcq.unc.edu.ar

El ADN no solo es importante a nivel biológico, sino que también, gracias a sus propiedades como rigidez, robustez, bioreconocimiento, etc, puede ser utilizado con fines tecnológicos.[1] Por este motivo es necesario recurrir a un enfoque reduccionista que permita caracterizar las energías de interacción, espectroscopía y propiedades ópticas de los bloques moleculares fundamentales. En tal sentido, en los últimos años en el grupo de investigación se ha tratado de desentrañar desde un punto de vista experimental el papel que juegan las interacciones no covalentes entre metales (M) y las bases del ADN sobre dichas propiedades.[2,4]

Mediante espectrometría de masas en tándem acoplada a espectroscopía IR, se ha observado que el par Citosina...M⁺ (CM, M = Li, Na, K, Rb y Cs) fragmenta exclusivamente mediante la eliminación de C neutra, detectándose el ión M⁺. [3] Sin embargo, en el caso de CAg⁺ la fragmentación tiene lugar mediante la eliminación de HNCO, [4] a pesar de que su energía de enlace es similar a la de CLi⁺, lo cual muestra una clara dependencia de los canales de fragmentación activados con el ión cationizante.

Estas observaciones necesitan un mayor entendimiento, ya que Ag⁺ y M⁺ son iones comúnmente utilizados como cationizantes en MSⁿ de moléculas biológicas y el modelado teórico permitiría la interpretación de los mecanismos reactivos subyacentes en las fragmentaciones de los agregados iónicos estudiados experimentalmente.

Para lograr este objetivo empleamos el programa tsscds2018, [5] que combina diferentes metodologías (dinámicas aceleradas, búsqueda de estados de transición, seguimiento de la coordenada de mínima energía, conexión de los canales de reacción y cálculo cinético) y permite encontrar y describir el mecanismo de reacción de un sistema molecular. En esta presentación mostraremos los resultados obtenidos para el sistema CAg⁺, empleando los niveles de teoría PM7 y B3LYP/6-311G++(d,p), y a su vez, la comparación directa con el experimento que permite validar las metodologías teóricas empleadas.

Referencias

- [1]. K. S. Park, H. G. Park, *Curr. Opin. Biotech.*, 2014, 28, 17–24.
- [2]. M. Berdakin, M. I. Taccone, G. A. Pino, C. G. Sanchez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 5721-5726.
- [3]. B. Yang, R. R. Wu, N. C. Polfer, G. Berden, J. Oomens, M. T. Rodgers, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2013, 24, 1523-1533.
- [4]. M. Berdakin, V. Steinmetz, P. Maitre, G. A. Pino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 25915.
- [5]. A. Rodríguez, R. Rodríguez-Fernández, S. A. Vázquez, G. L. Barnes, J. J. P. Stewart, E. Martínez-Núñez, *J. Comput. Chem.*, 2018, 39, 1922–1930.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E29 - ESTUDIO TEÓRICO DE LA CINÉTICA Y EL MECANISMO DE LA PIRÓLISIS DE LA CICLOPROPILAMINA EN FASE GASEOSA

Yeljair Monascal y María Paula Badenes

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La
Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina
monascal.yeljair@gmail.com, mbadenes@inifta.unlp.edu.ar

Introducción. La pirólisis del ciclopropano ha sido objeto de exhaustivos estudios cinéticos experimentales y teóricos durante las últimas décadas. Los resultados más recientes indican que la isomerización estructural de este sustrato procede por dos mecanismos competitivos que implican por un lado la formación del intermediario birradical trimetileno y por otro la del carbeno propilideno, ambos casos seguidos de la transferencia de un átomo de hidrógeno [1]. La presencia de sustituyentes en el anillo de ciclopropano influye en el mecanismo de reacción a seguir, y se han reportado pocos trabajos que permitan evaluar los estados de transición involucrados en estas isomerizaciones. En este sentido, la ciclopropilamina es de particular interés por su uso como precursor de productos agroquímicos, farmacéuticos y otras especies orgánicas. Robinson y colaboradores, estudiaron la pirólisis de este compuesto y encontraron que la cinética sigue una ley de primer orden, dando como productos amoniaco y N-ciclopropilpropanimina [2-4]. En el presente trabajo empleamos cálculos mecanocuánticos con el fin de obtener una comprensión detallada del mecanismo seguido en términos de la estructura del estado de transición del paso determinante de la velocidad. Para ello, se realizaron cálculos utilizando los funcionales híbridos B3LYP, B97D, M06-2X y mPW2PLYP, junto con las bases 6-311++G(d,p) y 6-311++G(3df,3pd). También se empleó el método ab-initio post-Hartree-Fock G4MP2.

Resultados. Los cálculos permitieron optimizar las geometrías moleculares, determinar las frecuencias vibracionales armónicas y estimar las entalpías de formación estándar de todas las especies involucradas. Posteriormente, se calcularon las constantes de velocidad para los posibles canales de reacción entre 500 y 800 K en el límite de alta presión mediante la teoría del estado de transición. La expresión de Arrhenius obtenida al nivel de teoría mPW2PLYP/6-311++G(d,p), $\log k (s^{-1}) = 13,77 - 56,09 \text{ kcal mol}^{-1} (2,303 RT)^{-1}$, está en muy buen acuerdo con las ecuaciones experimentales $\log k (s^{-1}) = (14,45 \pm 0,22) - (58,09 \pm 0,65) \text{ kcal mol}^{-1} (2,303 RT)^{-1}$ [2] y $\log k (s^{-1}) = (15,06 \pm 0,41) - (57,8 \pm 0,6) \text{ kcal mol}^{-1} (2,303 RT)^{-1}$ [3].

Conclusiones. Los resultados sugieren que el mecanismo energéticamente favorecido es la formación del intermediario carbeno a través de un estado de transición cíclico de tres miembros en el paso lento, que difiere del mecanismo hasta ahora aceptado que proponía la formación del birradical y su posterior rearreglo.

Referencias bibliográficas

- 1) Baldwin, JE, Day, LS, Singer, SR, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9370-9371.
- 2) Parry KA, Robinson, PJ, *Chem. Commun. (London)*, **1968**, 0, 1377-1378.
- 3) Parry, KA, Robinson, PJ, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1973**, 5, 27-35.
- 4) Luckraft, DA, Robinson, PJ, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1973**, 5, 329-331.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**E30 - MECANISMO DE PROTECCIÓN DEL RESVERATROL EN LA
DEGRADACIÓN FOTSENSIBILIZADA DE TIROSINA**

Jael R. Neyra Recky, Mariana P. Serrano, Andrés H. Thomas, M. Laura Dántola, Carolina Lorente

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas, UNLP, La Plata,
Argentina
athomas@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

Las pterinas son una familia de compuestos orgánicos heterocíclicos, que desempeñan en los mamíferos diversas funciones esenciales. Bajo radiación UV-A son capaces de fotoinducir modificaciones químicas en las biomoléculas principalmente a través de un mecanismo de transferencia de electrones o abstracción de hidrógeno.^{1,2} Se ha reportado que la pterina (Ptr), es capaz de fotoinducir la oxidación de tirosina (Tyr) libre³ y en entorno proteico. El mecanismo de reacción se inicia con la transferencia de electrones desde la Tyr al estado excitado triplete de la Ptr (³Ptr*), generando el radical anión de la Ptr (Ptr^{-•}) y el radical catión de la Tyr (Tyr^{+•}). Posteriormente, el Tyr^{+•} se oxida para generar principalmente dímeros de Tyr (Tyr₂) y 3,4-dihidroxifenilalanina (Dopa).

El Resveratrol (trans-3,5,4'-trihidroxi-estilbeno, RSV) es una fitoalexina polifenólica,⁴ que se encuentra en diversas especies de plantas. Si bien, el potencial terapéutico del RSV y sus derivados, ha sido ampliamente estudiado,⁵ poco se conoce acerca de su capacidad antioxidante en procesos mediados por la radiación. El principal objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la presencia de RSV en el daño fotoinducido por Ptr, utilizando Tyr como molécula blanco.

Resultados y conclusiones

Soluciones acuosas de Tyr (100 μM) y Ptr (60 μM) (pH 6, 25°C) fueron expuestas a radiación UV-A (λ_{exc} = 365 nm) durante diferentes períodos de tiempo en ausencia y presencia de RSV (5-30 μM). La reacción fotoquímica fue estudiada por espectrofotometría UV-Vis, HPLC y fotólisis de destello láser (LFP). Los resultados obtenidos indican que en presencia de RSV la velocidad de consumo de Tyr debido al proceso fotosensibilizado por Ptr, disminuye. Los resultados obtenidos por LFP, en los cuales se analiza la desactivación del ³Ptr*, indican que a las concentraciones de Tyr utilizadas éste estado excitado no se encuentra desactivado por RSV.

Por otra parte, en presencia de RSV la formación de Tyr₂ es menor. Teniendo en cuenta que la formación de Tyr₂ se produce a partir de la reacción entre dos Tyr^{+•}, el resultado obtenido sugiere que el mecanismo por el cual el RSV inhibe la degradación fotoinducida de Tyr, ocurre a partir de la desactivación del Tyr^{+•} por RSV, produciéndose así la recuperación de la Tyr.

Referencias

- 1) Lorente C., et. al., *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39, 395.
- 2) Dántola M.L., et. al., *Pteridines*, **2017**, 28(3-4), 105.
- 3) Castaño C., et. al., *Photochem. Photobiol*, **2013**, 89, 1448.
- 4) Cucciolla V., et al, *Cell Cycle*, **2007**, 6, 2495.
- 5) Quideau S., et al, *Angew. Chem. Int.* **2011**, 50, 586.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E31 - DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA SINTÉTICA PARA LA OBTENCIÓN DE NUEVOS DERIVADOS ALQUILADOS DE LUMAZINA

Sosa María José¹, Urrutia María Noel¹, Vignoni Mariana¹, Bonesi Sergio,² Schilardi Patricia,¹ Thomas Andrés H.¹

¹INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata-CONICET, Argentina.

²CIHIDECAR-CONICET, Departamento de Química Orgánica, FCEyN, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, 3^{er} Piso, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina.
E-mail: mjsosa@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

Las lumazinas son compuestos químicos que están presentes en los sistemas vivos como los principales productos de degradación metabólica de las pterinas reducidas.¹ Bajo radiación UV-A, las lumazinas pueden fluorescer, presentar reacciones de fotooxidación generando distintos fotoproductos, y producir especies reactivas de oxígeno (EROs). Además, son capaces de actuar como fotosensibilizadores de biomoléculas como nucleótidos y ADN.¹

El objetivo principal de este trabajo fue la síntesis y caracterización de nuevos derivados alquilados de lumazina (Lum), que puedan unirse a superficies o actuar como sondas fluorescentes en biomembranas.

Resultados

La síntesis de los compuestos se realizó mediante una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2). Las condiciones óptimas de reacción consistieron en disolver Lum: K_2CO_3 :1-iododecano en una relación molar 1:1:6 en *N,N*-dimetilformamida y calentar la mezcla de reacción a 70°C durante 24 h. Luego se evaporó el solvente y la mezcla de reacción se extrajo con diclorometano. A continuación, se separaron los productos de la mezcla de reacción por cromatografía flash en columna empleando mezclas de diclorometano y metanol (0-10%) como solvente de elución. Luego de la purificación, se obtuvieron dos productos, el Compuesto B correspondiente a la lumazina monoalquilada y el Compuesto A que corresponde a la lumazina dialquilada. La caracterización estructural de ambos compuestos se realizó mediante espectroscopía RMN mono y bidimensional (1H , ^{13}C , HSQC y HMBC). Además, se los identificó empleando Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), Cromatografía en Capa Delgada (TLC) y Espectrofotometría UV-visible. El compuesto A presentó un $t_R=11,37$ min, $R_f=0,90$ y $\lambda_{m\acute{a}x}=333$ nm/ 237 nm (Metanol), mientras que Compuesto B un $t_R=8,48$ min, $R_f=0,42$ y $\lambda_{m\acute{a}x}=332$ nm/ 233 nm (Metanol).

Conclusiones

Las actividades desarrolladas permitieron obtener y caracterizar dos nuevos compuestos derivados de la lumazina, que potencialmente podrían interactuar con biomembranas de manera eficiente y presentar mejores propiedades fotoquímicas que el precursor. Además, los nuevos compuestos presentan una estructura adecuada para su inmovilización en superficies.

Referencias

1) Denofrio, M. P., Thomas, A.H., Lorente, C., *J. Phys. Chem*, **2010**, 114, 10944-10950.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

E32 - TRANSFERENCIA DE PROTÓN EN EL PAR (CITOCINA-GUANINA)H⁺

Cruz-Ortiz, Andrés;¹ Jara-Toro, Rafael;¹ Aranguren, Juan;¹ Scuderi, Debora² y Pino, Gustavo¹

1 Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET – UNC. Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

2 Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud Orsay–CNRS
gpino@fcq.unc.edu.ar

Gracias a la gran flexibilidad estructural que presentan las bases del ADN, es posible que se produzcan reacciones de transferencia de protones, responsables de la mutación espontánea en el ADN. A temperatura ambiente, estas reacciones pueden ocurrir solamente por efecto túnel, pues en sistemas neutros se deben superar barreras del orden de los 13,7-14,8 kcal/mol [1]. Sin embargo, estas barreras de energía disminuyen drásticamente como consecuencia de la protonación de las bases [2]. Recientemente, nosotros demostramos que las estructuras protonadas Watson-Crick (WC) y Hoogsteen (Hoo) del par (CG)H⁺ coexisten en fase gaseosa, y su población relativa es fuertemente dependiente del pH de las soluciones [3].

En este trabajo presentamos un estudio a nivel molecular de las reacciones de transferencia de protones del par (CG)H⁺ mediante un enfoque experimental (CID-MS² y UVPD-MS²-IRMPD) y teórico a nivel DFT/M06-2X//6-311g++(d,p).

En la Figura 1 se muestra que la relación de CH⁺/GH⁺ del isómero Watson-Crick protonado (pH: 5,8) en el cual el H⁺ se encuentra unido a la G, aumenta a medida que incrementamos la energía colisional, alcanzando un valor de 0,48, similar a la observada por fragmentación UV (266nm). Esto sugiere que existen procesos de transferencia de protones entre GH⁺ y C, inducidos por múltiples colisiones en el estado fundamental, y por absorción de fotones UV, que luego de alcanzar un estado electrónico excitado decae rápidamente por conversión interna al estado fundamental donde se produce la fragmentación del par WCH⁺.

Para entender estos resultados, se planteó un mecanismo por el cual se disocia el par WCH⁺, se calculó la superficie de energía potencial para los procesos de disociación y, en base a esto, se determinaron los coeficientes de velocidad microcanónicos. En la Figura 2

se comparan las relaciones CH⁺/GH⁺ experimentales (áreas sombreadas) con las calculadas a partir de las constantes microcanónicas para la transferencia de H⁺, representada a través de sus respectivas k₀(E) y k₋₀(E), tanto para el isómero WCH⁺ como para el Hoo⁺.

Referencias

- [1]. Lowdin, P. O. *Rev. Mod. Phys.* 1963, 35, 724
- [2]. Bertran, J.; Blancafort, L.; Noguera, M.; Sodupe, M. Proton Transfer in DNA Base Pairs. In *Computational Studies of RNA and DNA*; Sponer, J., Lankas, F., Eds.; Springer: The Netherlands, 2006.
- [3]. Cruz Ortiz, A. F.; Rossa, M.; Berthias, F.; Berdakin, M.; Maitre, P.; Pino, G. A. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, 8, 5501.

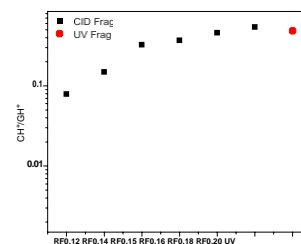


Figura 1: Relación de los fragmentos CH⁺/GH⁺ del par CGH⁺ a pH=5.8. Fragmentación por CID a diferentes energías colisionales (negro) y por UV (266 nm) (rojo).

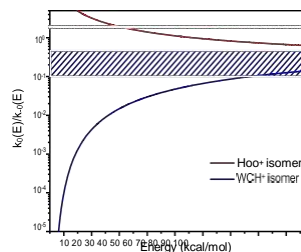


Figura 2: k₀(E) y k₋₀(E) para la transferencia de H⁺ en el par protonado (CG)H⁺ tanto del isómero Hoo⁺ (línea roja) como WCH⁺ (línea azul). Áreas sombreadas corresponden a las respectivas relaciones experimentales CH⁺/GH⁺.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E33 - ESTABILIDAD DEL PEROXIACETILNITRATO EN LA ATMÓSFERA REAL

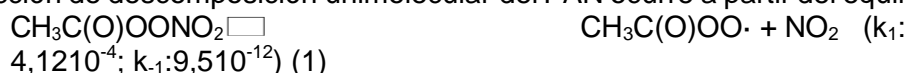
Salas, Juana, Burgos Paci Maxi y Malanca, Fabio E.

Dpto de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC, INFIQC, CONICET
juanasalas1992@gmail.com

El Peroxiacetil Nitrato, PAN, forma parte de la familia de los peroxinitratos que se encuentran en la atmósfera y es un reservorio de radicales peróxido y dióxido de nitrógeno.

El interés por comprender el efecto del agua en los procesos de degradación de sustancias en la atmósfera se ha incrementado en los últimos años. En el presente trabajo se informan los resultados obtenidos en el estudio de la descomposición térmica del PAN en presencia de agua.

La reacción de descomposición unimolecular del PAN ocurre a partir del equilibrio:



En la figura 1 se presentan los resultados experimentales en conjunto con la simulación cinética obtenidos en nuestro laboratorio para la descomposición del PAN en diferentes condiciones.

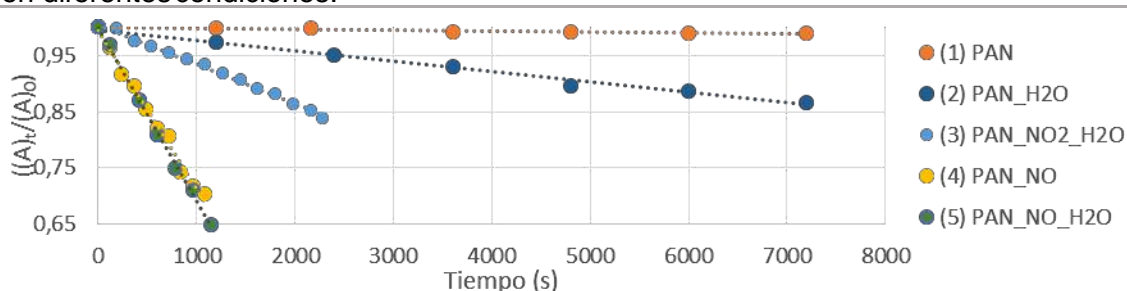


Figura 1: Avance de la reacción para cada uno de los ensayos realizados en diferentes condiciones atmosféricas.

Puede observarse que la presencia de H₂O incrementa la velocidad de descomposición del PAN (ensayos 1-2) y cuando se realiza en presencia de NO₂ (ensayos 2-3), mientras que no se observa incremento si se realiza en presencia de NO (ensayos 4-5). Si bien no se conoce en profundidad el mecanismo de la reacción de NO₂ con agua, tanto bibliografía como ensayos complementarios indican la formación de HONO y posteriormente NO, responsable de acelerar la reacción en el ensayo (3). Esta observación no explica el decaimiento observado en el ensayo PAN+H₂O, debido a que la concentración de NO₂ no es lo suficientemente alta como para generar HONO. Estudios teóricos realizados indican que el PAN interacciona con moléculas de agua formando complejos de Van Der Waals estables favoreciendo procesos heterogéneos que concuerdan con el avance de la reacción en el ensayo (2).

Finalmente, el NO acelera el avance de la reacción, ensayos (4) y (5), debido a la captura de los radicales generados, superando los procesos heterogéneos que puedan ocurrir en presencia del agua.

Referencias

- 1) Li, Y.; Francisco, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 12144-12146.
- 2) R. Svensson, E; et al. *Atmospheric Environmental.* **21** (1986) 1529-1539.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E34 - ESTUDIO DE INTERACCIÓN DE LACTOFERRINA HUMANA CON COMPLEJOS METÁLICOS: $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ Y $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$

Santiago N. Saez Torillo, Angel Anzani, Pablo F. Garcia, Maxi A. Burgos Paci, Gerardo Argüello

Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. INFIQC, CONICET. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
mburgos@fcq.unc.edu.ar

Introducción

En el presente trabajo se reporta un análisis detallado de la interacción de lactoferrina humana (HLf) con dos complejos metálicos, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ y $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ (phen= 1,10 fenantrolina). La importancia de este estudio radica en que la HLf es una proteína capaz de atravesar la barrera hematoencefálica (BBB: Blood-Brain Barrier) por lo que podría utilizarse para el transporte dirigido de drogas. [1] La HLf también ha sido estudiada como posible transportadora de fármacos en el carcinoma hepatocelular. [2] Los complejos metálicos utilizados han sido propuestos como posibles agentes fototerapéuticos con potencial aplicación en terapia fotodinámica (PDT). La interacción entre los complejos metálicos con la HLf fue analizada mediante espectroscopía de fluorescencia, dicroísmo circular (DC) y espectroscopía de absorción UV-Vis. Se obtuvieron la constante de asociación, los parámetros termodinámicos (PT) y los cambios conformacionales de la proteína en presencia de cada uno de los complejos metálicos estudiados.

Resultados y Conclusiones

Tanto el $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ como el $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ se asocian fuertemente con la HLf siendo sus constantes de asociación intrínsecas (K_b) $4,16 \cdot 10^4$ y $9,46 \cdot 10^4$ (a 299,5K) respectivamente. Parámetros termodinámicos (PT) obtenidos:

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K.mol)	ΔG (kJ/mol) (299K)
$\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ -HLf	-54,98	272,4	-136,54
$\text{Cr}(\text{phen})_3^{3+}$ -HLf	-99,83	429,1	-228,3

La diferencia más significativa entre ambos complejos es la carga electrostática, que podría ser responsable de las diferencias de PT. Los valores de ΔS están relacionados con una liberación de moléculas de agua desde el sitio de unión al medio, cuando el complejo está asociado a la proteína. Una carga más alta podría generar un desorden molecular más alto siendo esta la causa del aumento del ΔS . Las interacciones HLf-complejos no causaron cambios conformacionales significativos en la proteína, ya que no se observaron cambios en los espectros de DC en las regiones UV lejanas y UV cercanas. La evidencia experimental sugiere que $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ y $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ se unen fuertemente a la HLf; lo que permite la posibilidad de usar dicha proteína como portadora de estos complejos en los tratamientos de PDT.

Referencias bibliográficas

- [1] Kaili H., y col. *J. Cont. Rel.* **2009**, 134, 55–61
- [2] Minyan W. y col. *Europ. J. Pharm. Sc.* **2012**, 46 131–141



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**E35 - ESTUDIO FOTOQUÍMICO Y REOLÓGICO DE PROPÓLEOS
PARA USO ALIMENTARIO**

Tolay Martín¹, Mechetti Magdalena², Gómez L. Azucena², González Mariela¹, Albornoz Ana¹, Natera José³, Massad Walter³ y García Norman³

1. DIPyGI. FACET. UNT. Av. Independencia 1800. S. M. de Tucumán. (4000)

2. Laboratorio de Física de Fluidos y Electrorreología. FACET. UNT

3. Dpto Química. UNRC. Río Cuarto. (5800).

mtolay@herrera.un.edu.ar

Las especies reactivas de oxígeno son nocivas y cuanto más reactivas son, se tornan más perjudiciales. El oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) es comúnmente formado por la excitación de oxígeno triplete en presencia de un sensibilizador y luz. Se ha prestado gran atención a la ingesta dietética de antioxidantes. El consumo de alimentos ricos en antioxidantes está aumentando en todo el mundo. El propóleo presenta alta concentración de antioxidantes y es de interés para la medicina, la industria farmacéutica y alimenticia.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el propóleo de Trancas (Pro6DA) – Tucumán – como fuente antioxidante frente a $^1\text{O}_2$ y caracterizarlo reológicamente.

Se realizaron extractos en etanol 80% (EEP), los que se retomaron para llegar a una concentración final de 0,3 mg/mL y 40 $\mu\text{g/mL}$. Se efectuó el estudio fotoquímico frente a $^1\text{O}_2$ fotogenerado con luz natural y Rosa de Bengala (R_B) como sensibilizador. Se evaluó evolución espectral, fotólisis estacionaria, constante de velocidad k_r y fosforescencia resuelta en el tiempo (TRPD). Asimismo, se caracterizó reológicamente Pro6DA mediante un reómetro Anton Paar MCR 301 geometría C-CC27 a 25°C en un rango de velocidad de deformación desde 0,001 1/s hasta 50 1/s.

En sistemas R_B ($\text{Abs}_{\lambda 550}=0,5$), el valor calculado para k_r de Pro6DA fue $10,3 \times 10^4$ [$\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}/\text{mL}$] a pH 9; con un valor de $26,5 \times 10^4$ [$\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}/\text{mL}$] para la sustancia de referencia Furfuril Acetato. Mediante TRPD, se observó disminución de la fosforescencia de $^1\text{O}_2$ al aumentar la concentración de Pro6DA. La muestra estudiada inhibe $^1\text{O}_2$. Al aumentar la concentración del EEP es mayor su capacidad *quenching* como así también es mayor a pH 9. En cuanto al estudio reológico, el EEP a 40 $\mu\text{g/mL}$ presenta comportamiento Newtoniano mientras que a 0,3 mg/mL, pseudoplástico. Es decir que la concentración del EEP incide en esta característica.

Referencias

- 1) González, M.; Tereschuk, M. L.; Criado, S.; Reynoso, E.; Challier, C.; Agüero, M. B.; Luna, L.; Ferrari, G.; Montaña, M. P.; García, N. A., *Redox Report*, **2016**, 20(6), 246-253.
- 2) Vicent Oltra, A. T. Caracterització de recobriments comestibles a base de quitosà i propolis., **2013**, <http://hdl.handle.net/10251/27801>.
- 3) Figueroa, J., Salcedo, J., Aguas, Y., Olivero, R., *Rev. Colombiana de Ciencia Animal*, **2011**, www.recia.edu.co



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E36 - ESTUDIO SOBRE LA DEGRADACIÓN FOTOSENSIBILIZADA Y POR FOTO-FENTON DE LA RANITIDINA.

Reynoso, Agustina¹, Massad, Walter¹, Marchesi Javier³, y Natera José^{1, 2}.

¹Dto. de Química. *Fac. de Cs. Exactas, Físico-Químicas y Naturales*. UNRC.

²Dto. de Estudios Básicos y Agropecuarios. *Fac. de Agronomía y Veterinaria*. UNRC

³Departamento de Mecánica. Facultad de Ingeniería. UNRC.

areynoso@exa.unrc.edu.ar

Introducción: El término Contaminantes Emergentes (CE) se usa generalmente para referirse a compuestos previamente no conocidos o considerados como significativos en el agua subterránea en términos de distribución y / o concentración, que ahora se están detectando más ampliamente y que tienen el potencial de causar daños ecológicos o para la salud humana. Derivan comúnmente de una variedad de fuentes y vías municipales, agrícolas e industriales¹.

En este trabajo se eligió como CE la Ranitidina ((E)-N-(2-((5-((dimetilaminometil) furano-2-il) metiltio) etil)-N'-metil-2-nitroetano-1,1-diamina) (INN), el cual se usa comúnmente en el tratamiento de la enfermedad de úlcera péptica y la enfermedad por reflujo gastroesofágico. Su presencia en los sistemas acuáticos es atribuible a los desechos de la industria farmacéutica, los desechos hospitalarios y las drogas terapéuticas². INN es un compuesto fotolábil, muy sensible a la exposición ambiental, con múltiples sitios que pueden ser reactivos frente a especies reactivas de oxígeno³. Por lo tanto, se realizó un estudio cinético-mecanístico de los procesos de fotodegradación sensibilizada del CE utilizando como fotosensibilizador el pigmento Riboflavina (Rf), presente en aguas naturales. La absorción de luz natural por parte de Rf puede generar una cascada de procesos oxidativos degradativos, donde los estados electrónicamente excitados de la Rf pueden reaccionar con un sustrato electrodonante (en este caso INN) o bien generar especies reactivas de oxígeno (ROS) representadas principalmente por oxígeno singlete $O_2(^1\Delta_g)$, ion superóxido ($O_2^{\bullet-}$), radicales oxhidrilo (OH^{\bullet}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), las cuales actuarían como oxidantes del sustrato en estudio.

Resultados y Conclusiones: La irradiación con luz visible al CE en presencia de Rf produjo cambios en los espectros de absorción, los cuales no pueden atribuirse solamente al sustrato sino también al sensibilizador. Estos cambios sugieren interacción química entre INN y los estados electrónicamente excitados del sensibilizador ($^1Rf^*$ y/o $^3Rf^*$) o con ROS producidas a partir de los mismos. Las determinaciones realizadas por Láser Flash Fotólisis arrojaron un valor de $^3k_q = (4.2 \pm 0.5) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo cual comprueba que existe una interacción entre el $^3Rf^*$ y el contaminante. A partir de la experiencia de consumo de oxígeno, se obtuvo que tanto $O_2(^1\Delta_g)$ como H_2O_2 participarían en la degradación del contaminante.

Referencias

- 1) Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A. *Sci. Tot. Environ.* **2012**, 416, 1-21.
- 2) Isidori, M., Parrella, A., Pistillo, P., Temussi, F. *Environ. Inter.* **2009**, 35, 821-825.
- 3) Radjenovic, J., Sirtori, C., Petrovic, M., Barceló, D., Malato, S. *Chemosphere.* **2010**, 79, 368-376.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

E37 - DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO COMPACTO DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES ULTRARRÁPIDA PARA EL ESTUDIO DE SISTEMAS EN ESTADO SÓLIDO

Rodríguez Díaz Fernando^{1,2,†} Corthey Gastón^{1,2,*}, Gitaric Djordje¹ y Miller Dwayne R.J¹

¹Max Planck Institute for Structure and Dynamics of Matter, Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg, Germany

²Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de San Martín, Av. 25 de Mayo 1021, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

*gcorthey@unsam.edu.ar, †frodrig@mpsd.mpg.de

Presentamos el diseño y desarrollo de un equipo compacto de difracción de electrones ultrarrápidos (UED) para el estudio de dinámica ultrarrápida de compuestos fotosensibles, bajo un concepto similar al bombeo-sondeo empleado en espectroscopía. Este equipo comprende una sola cámara de alto vacío donde se produce la fotoemisión de un haz pulsado de electrones, el cual es acelerado por un campo de 10 MV/m y conducido 5 mm hasta la posición de las muestras, esto con el fin de optimizar la duración y longitud de coherencia del pulso. Se realizaron simulaciones empleando el método de elementos finitos, utilizando el software Agros2D¹, para modelar los campos eléctrico y magnético generados en la cámara, y los cuales están encargados de conducir el haz de electrones. Se modelaron tres formas de cátodo, de lo cual resultó que el perfil tipo Bruce² podría ofrecer un mejor balance entre la producción de descargas no deseadas y un gradiente de campo positivo³, también descrito previamente por Waldecker⁴. Las simulaciones para la trayectoria del haz se realizaron utilizando el software ASTRA5, el cual permite modelar efectos de los parámetros que controlan la fotoemisión sobre la evolución temporal y espacial del haz. A través de la evaluación de la longitud de coherencia, la duración y el perfil del pulso se condujo el diseño y configuración de la lente electromagnética. Se presentan gráficos de las simulaciones y detalles sobre el diseño, construcción y las primeras pruebas realizadas..

Referencias

- 1) Karban, P.; Mach, F.; Kus, P.; Panek, D.; Dolezel, I. *Computing* **2013**, 95, 381-408.
- 2) Trinh, N. G. *IEEE Trans. Power App. Syst.* **1980**, PAS-99, 1235–1242.
- 3) Luiten, O. J.; van der Geer, S. B.; de Loos, M. J.; Kiewiet, F. B.; van der Wiel, M. J. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 094802.
- 4) Waldecker, L.; Bertoni, R.; Ernstorfer, R. *J. Appl. Phys* **2015**, 117, 044903
- 5) K. Floettmann ASTRA, A Space-Charge Tracking Algorithm., <http://www.desy.de/~mpyflo/> (accessed 10/17/2016).



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

E38 - DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE DEGRADACIÓN ATMOSFÉRICA DE
CARBONATO DE DIETILO

Rimondino, Guido N.; Vila, Jesús A.; Peláez, Walter J. y
Malanca, Fabio E.

INFIQC - CONICET, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria (X5000HUA),
Córdoba, Argentina guidorimondino@gmail.com

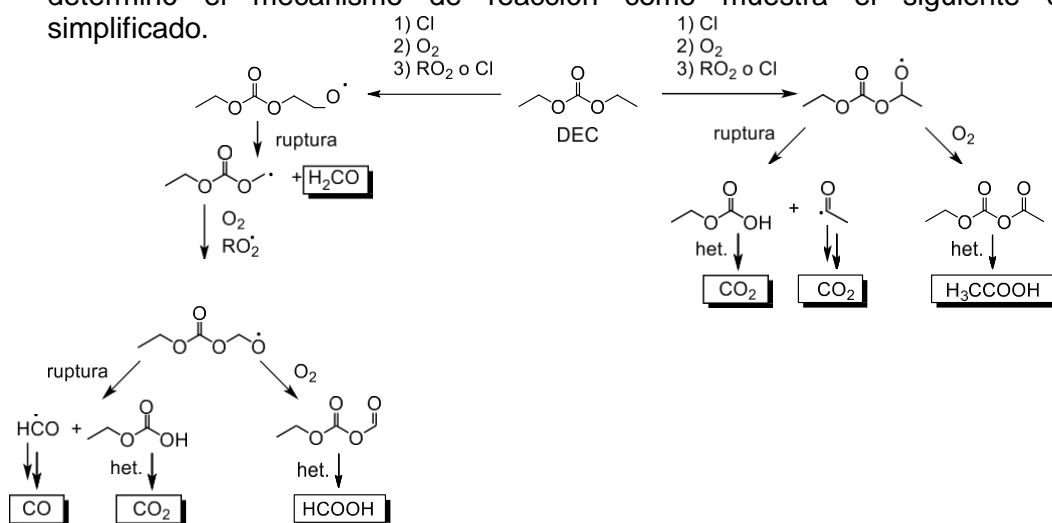
Introducción. El carbonato de dietilo (DEC; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$) es un éster orgánico del ácido carbónico que se presenta como un líquido incoloro de baja toxicidad y alta biodegradabilidad.¹

Los principales usos del DEC en el campo industrial son en la industria de los polímeros, como aditivos de combustibles o como electrolito en celdas de litio.²

En el presente trabajo se determinó el mecanismo de degradación atmosférica del DEC, a partir tanto de resultados experimentales como de cálculos computacionales.

Resultados y conclusiones. La identificación de los productos de reacción para la foto-oxidación de DEC se realizó mediante espectroscopia infrarroja. Se identificaron como productos mayoritarios CO_2 , CO , H_2CO , HCOOH , H_3CCOOH y dos especies dicarbonílicas, a las que se denominó $-\alpha$ y $-\beta$. Mediante el empleo de métodos computacionales (B3LYP/6-311+G(d,p) y Gaussian09) se estableció que la identidad de $-\alpha$ es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, mientras que $-\beta$ corresponde a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{H}$. Además se determinó que la presencia de HCCOH y de H_3CCOOH proviene de la degradación heterogénea de $-\alpha$ y $-\beta$, respectivamente.

A partir de los productos identificados y las energías relativas calculadas, se determinó el mecanismo de reacción como muestra el siguiente esquema simplificado.



(1) Pacheco, M. A.; Marshall, C. L. *Energy and Fuels* **1997**, 11 (1), 2–29.

(2) Wang, D.; Yang, B.; et al. *Fuel Process. Technol.* **2007**, 88 (8), 807–812.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F1 - CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LA SUPERFICIE DE GRAFITO PIROLÍTICO ALTAMENTE ORIENTADO MODIFICADO POR LA DEPOSICIÓN DE UNA PELÍCULA DE NITRURO DE CARBONO GRAFITO

Gomez, César G.¹, Rojas Mariana I.², Linarez Pérez Omar E.², Avalor, Lucía B.³

¹Universidad Nacional de Córdoba (UNC), Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Orgánica. Instituto de Investigación en Ingeniería de Procesos y de Química Aplicada (IPQA-CONICET). Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

²Universidad Nacional de Córdoba (UNC), Facultad de Ciencias Químicas. Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina
mrojas@fcq.unc.edu.ar

³Universidad Nacional de Catamarca (UNCa), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG-CONICET), Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

Introducción

Recientemente se desarrolló un nuevo sensor que consiste en una superficie de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) modificado por la deposición de una película de nitruro de carbono grafito (g-C₃N₄). La caracterización electroquímica de esta superficie se realizó para la reacción de reducción de peróxido de hidrógeno (RRHP)¹. El sensor g-C₃N₄/HOPG exhibió una respuesta analítica excelente permitiendo cuantificar peróxido de hidrógeno de manera sensible y confiable hasta un límite de detección de 0.12 μM¹.

En este trabajo presentamos la caracterización morfológica de la superficie mediante el empleo de diferentes técnicas.

Resultados

g-C₃N₄ se sintetizó a partir del tratamiento térmico de melanina. Luego el g-C₃N₄ se exfolió químicamente y se depositó sobre la superficie de HOPG a partir de una suspensión etanólica. Las nano-partículas exfoliadas de g-C₃N₄ se caracterizaron por TEM, SEM y EDS mientras que la película depositada se caracterizó por SEM y AFM.

Conclusiones

Las partículas exfoliadas de g-C₃N₄ poseen textura laminar (3-4 láminas) con una distribución de tamaño en el rango de las micropartículas. Al ser depositadas sobre la superficie del HOPG forman aglomerados dando a la película una textura discontinua que se observa por SEM y AFM. Podemos decir que el film es un nano-película discontinua con un espesor que varía entre 30-50 nm.

Referencias

- 1) Gomez, C.G., Silva, A.M., Strumia, M.C., Avalor, L.B., Rojas, M.I., *Nanoscale*, **2017**, 9, 11170-11179.



F2 - ACETILACIÓN DE GLICEROL SOBRE ZEOLITAS ZSM5 MODIFICADAS

Lucas Tonutti¹, Hernán Decolatti, Bruno Dalla Costa.

INCAPE – CONICET/UNL. Colectora RN 168 s/n, Santa Fe, Argentina

¹ltonutti@fiq.unl.edu.ar

Introducción

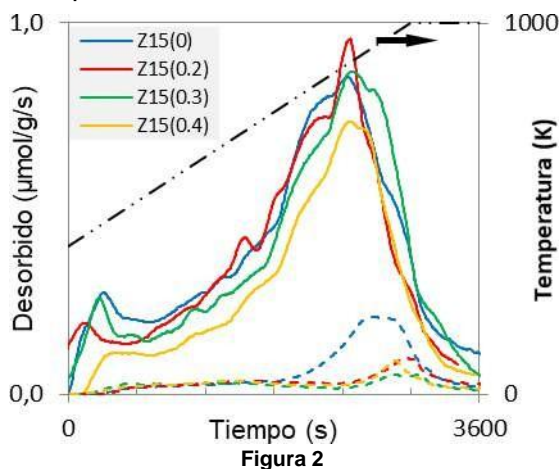
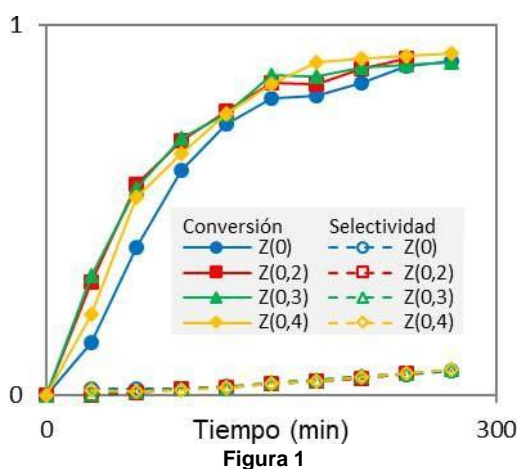
La esterificación de glicerol (G) con ácido acético (AA) es una reacción catalizada por ácidos que sufre de impedimentos estéricos si se emplean sólidos microporosos. Para sortear esta dificultad, se generaron mesoporos en una zeolita ZSM5 (Si/Al:15) mediante tratamiento con NaOH 0.2, 0.3 y 0.4 N a 65 °C y por 30 min. Posteriormente se recuperó la acidez mediante intercambios sucesivos con NH_4NO_3 0.5 N.

Resultados

Mediante sortometría se comprobó la generación de los mesoporos, de 9.4, 11.5 y 13 nm de diámetro medio y con un volumen de 150, 159 y 176 cm^3/g respectivamente. Por DRX se verificó la preservación de la estructura cristalina en todos los casos.

Los resultados de actividad (Figura 1) fueron obtenidos en un reactor batch (120 °C, AA/G:6 (molar), 0.04 g de catalizador/g de glicerol), donde se monitoreó la conversión de glicerol y la selectividad a triacetilglicerol por cromatografía gaseosa. No se observaron cambios apreciables con la modificación.

Se estudió la accesibilidad de los sitios ácidos mediante desorción a temperatura programada de bases (Figura 2). Las líneas llenas corresponden a la desorción de piridina, lo que muestra que la acidez se modificó muy poco, mientras que las líneas de trazos corresponden a la desorción de colidina, indicando que, a pesar del tratamiento, la mayoría de los sitios ácidos son inaccesibles a moléculas voluminosas, existiendo incluso una disminución asociada a la pérdida de sitios del área externa.



Conclusiones

El tratamiento en las condiciones empleadas es efectivo para generar mesoporos sin afectar la cristalinidad, sin embargo, la mayor parte de los sitios ácidos continúan presentes en los microporos, por lo que no se observa mejora en la actividad catalítica para una reacción cuya velocidad se ve condicionada por impedimentos estéricos dentro los canales.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F3 - EMPLEO DE ORGANO-MONTMORILLONITAS PARA LA REMEDIACION DE AGUAS CONTAMINADAS CON NITRATOS

María A. Jaworski^{a,b}, Federico M. Flores^c, M.A. Fernández^c, Monica L. Casella^a, Rosa M. Torres Sánchez^{c,*}

^aCINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CONICET, 47 N° 257, (1900) La Plata.

^bFacultad de Ingeniería, UNLP. La Plata, Argentina

^cCETMIC-CONICET-CIC, Camino Centenario y 506, (1897) M. B. Gonnet, Argentina.

*rosa.torres@gmail.com

Introducción: Entre los compuestos que afectan el agua de consumo humano se encuentra el NO_3^- . Éste es transformado a NO_2^- en el organismo causando entre otros trastornos, metahemoglobinemia, la cual genera deficiencia de oxígeno en la sangre¹. Los procesos de adsorción juegan un rol central en el desarrollo de tecnologías para eliminar NO_3^- de aguas. Los surfactantes orgánicos catiónicos han sido utilizados para modificar distintos materiales habilitándolos como adsorbentes de contaminantes aniónicos como el NO_3^- . En este trabajo se plantea la modificación de una montmorillonita (Mt) nacional con surfactantes catiónicos (aminas cuaternarias) lineales con distinta longitud de cadena, con potencial de ser utilizadas para la remediación de NO_3^- presentes en aguas². Para ello, se prepararon organo-Mt (O-Mt) modificando la Mt con: dodecil (DDTMA), tetradecil (TDTMA), hexadecil (HDTMA) y octadeciltrimetilamonio (ODTMA), variando el contenido de los mismos respecto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la Mt (100, 200, 400%) y se usaron en la adsorción de NO_3^- . Las O-Mt se caracterizaron antes y después de la adsorción de NO_3^- mediante termogravimetría (TG), FTIR, DRX, y potencial zeta (pZ).

Resultados y Conclusiones: Los resultados encontrados mostraron una adsorción creciente de NO_3^- en el siguiente orden: TDTMA>DDTMA>HDTMA>ODTMA. En lo referente a la concentración de surfactante, la adsorción de NO_3^- siguió el orden: 200%>100%>400% CIC. La máxima adsorción se obtuvo para DDTMA-200 y TDTMA-200 (46 y 47.5 mg NO_3^- ads/gr O-Mt, respectivamente). Las cantidades reales de contenido de surfactante, determinadas por TG, fueron menores que los inicialmente añadidos, y en particular, la menor interacción hidrofóbica generada en las O-Mt de cadenas cortas (DDTMA y TDTMA) provocó a su vez un menor contenido de surfactante que en las O-Mt de cadenas largas. La presencia de NO_3^- se evidenció por FTIR, mediante la banda a 1382 cm^{-1} asignada al modo de estiramiento asimétrico del NO_3^- . La expansión del espacio interlamilar de Mt con el aumento de la longitud de cadena y contenido de los surfactantes, se vio modificada en forma opuesta (contracción y expansión) con la presencia de NO_3^- en la intercapa, lo cual fue asignado a cambios del arreglo (de monocapa a bicapa) del respectivo surfactante y al ingreso del NO_3^- por efecto sinérgico con los surfactantes catiónicos, en las O-Mt de cadenas cortas y largas, respectivamente. En las O-Mt con NO_3^- adsorbido, el valor de pZ disminuyó para las O-Mt con signo positivo y aumentó para aquellas con signo negativo, indicando la presencia de interacciones electrostáticas entre el grupo amonio del surfactante y NO_3^- . Todo lo precedente permite concluir que la adsorción del NO_3^- es principalmente por interacción electrostática (con formación de pares iónicos) en la superficie de las O-Mt.

Referencias

- 1) Zhai, Y., et al. *NE China Ecotox. Environ. Safe.* **2017**, 137, 130–142.
- 2) Xi, Y., et al. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 48, 2–96.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F4 - ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO (V) SOBRE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES

Luengo Carina, Lopez Nicolás y Avena Marcelo.

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)-
CONICET, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina.

cluengo@uns.edu.ar; nicolas.lopez@uns.edu.ar;

Introducción:

Nuestro país es uno de los 12 en el mundo con mayor concentración de arsénico en el agua de consumo. Su ingesta prolongada puede provocar consecuencias en la salud, desde lesiones en la piel hasta cáncer. Hay un gran interés en el desarrollo de nuevos adsorbentes para la eliminación efectiva de contaminantes que se encuentran presentes en el agua como forma de remediación medioambiental. Los hidróxidos dobles laminares (HDL) tienen una estructura laminar tipo brucita ($Mg(OH)_2$) con sustitución isomórfica parcial de $Mg(II)$ por cationes trivalentes. Este reemplazo conduce a un exceso de carga positiva que es compensada por aniones ubicados en el espacio interlaminar. Debido a sus altas capacidades de intercambio aniónico y la presencia de carga positiva dentro de su estructura, los HDL son materiales prometedores para la eliminación de aniones ecológicamente indeseables¹.

El objetivo principal del presente trabajo fue evaluar la capacidad para adsorber arseniato de un HDL de $Mg/Al/Fe$ (Fe-HDL) sintetizado por el método de coprecipitación. Para ello se realizó un estudio de la cinética de adsorción de arseniato en el Fe-HDL por la técnica tipo -batch a diferentes pH, temperaturas, velocidades de agitación y concentraciones iniciales del anión. También se midió la movilidad electroforética a las suspensiones de Fe-HDL durante la adsorción de arseniato.

Resultados y Conclusiones:

Se observó que la adsorción de arseniato en función del tiempo consta de dos etapas bien diferenciadas: una rápida que se completa antes de los 5 minutos de reacción y una lenta que llega a una aparente equilibración del sistema entre las 4 y 8 horas de reacción. La cantidad de arseniato adsorbida a un cierto tiempo aumenta a medida que aumenta la concentración inicial del anión. El aumento de pH produce una disminución de la cantidad de arseniato adsorbido a cualquier tiempo de reacción, probablemente como consecuencia de la disminución de la carga positiva de los HDL, lo que se traduce en una menor atracción electrostática entre la superficie y los aniones arseniato. El aumento de temperatura y la variación de la velocidad de agitación no produjeron cambios significativos en la adsorción de arseniato. También se observó que la adsorción de arseniato sobre el Fe-HDL provoca una disminución en la carga superficial de las partículas hasta hacerla negativa, seguramente debido a la formación de complejos de esfera interna entre los aniones y la superficie del sólido.

Referencias

- 1) Rojas, R. In: *Hydroxides: Synthesis, Types and Applications*, 2012, Nova Science Publishers, Inc.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F5 - HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ESTIRENO USANDO [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂/CaCO₃ A PRESIÓN Y TEMPERATURA MODERADAS

Cagnola E^{1,*}, Liprandi D¹, Paredes J¹, Papa G¹, Betti C², Badano J², Lederhos C² y Quiroga M^{1,2}

¹ Química Inorgánica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe.

² INCAPE (CONICET- UNL) Colectora Ruta N° 168, km 0, Paraje "El Pozo", Santa Fe.

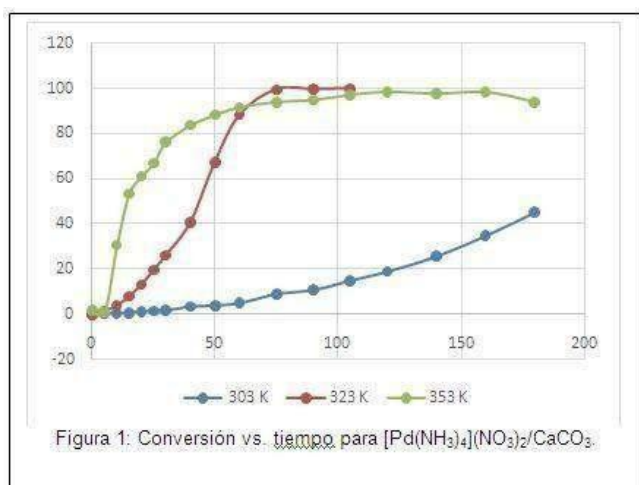
* ecagnola@fiq.unl.edu.ar

Introducción: En la industria petroquímica las corrientes de craqueo deben purificarse, minimizando el contenido de olefinas y diolefinas para obtener gasolinas y BTX de buena calidad. La hidrogenación catalítica selectiva es el método de purificación más usado, en particular de estireno por ser el compuesto más refractario [1].

Resultados: Los tests de hidrogenación se hicieron usando 100 mL de solución estireno/tolueno (5 %_{v/v}), p_{H₂}=5ata, a T= 303, 323, 353 K, durante 180 min en un reactor batch recubierto con PTFE usando 300 mg de [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂/CaCO₃ (1%^m/_mPd) a 800 rpm. La actividad del catalizador se comparó en fase homogénea versus

heterogénea a la mejor temperatura de reacción. Las técnicas de ICP, TPR y FTIR se usaron para caracterizar [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂/CaCO₃.

En la Fig. 1, Conversión vs tiempo, se ve que el catalizador tiene un tiempo de inducción variable con T, superado éste el catalizador empieza a ser activo para la hidrogenación del sustrato. La mejor performance la presenta el catalizador corrido a 353 K, con valores de conversión >80% a partir de 35min.



Conclusiones: Los resultados muestran que [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂/CaCO₃ es activo y selectivo para la hidrogenación de estireno; el catalizador en fase homogénea no fue activo. El ICP del líquido residual de los tests indica que no existe -leaching- de la especie que contiene Pd. La caracterización por TPR de [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂/CaCO₃ fresco difiere del usado a 303 y 353 K. Esto, más el período de inducción sugiere que, el catalizador original se debe transformar *in situ*, en la especie catalíticamente activa conteniendo Pd. En esto tiene importancia el soporte pues el complejo en fase homogénea no es activo. Estudios adicionales son necesarios para poder identificar la especie catalíticamente activa.

Referencias Bibliográficas

[1] Betti C, Badano J, Maccarrone M, Mazzieri V, Vera C, Quiroga M, A. *Catal. A Gen*, **2012**, 435, 181.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F6 - RECUPERACIÓN DE Cu y Zn POR CLORACIÓN SELECTIVA A PARTIR DE UN CATALIZADOR AGOTADO DE SÍNTESIS DE METANOL

Cristina Guibaldo^{1,a}, Javier M. Grau^{2,b}, Ana Bohé^{1,c} y Georgina De Micco^{1,d}.

¹Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500 (8400) S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina;

² Instituto de Física y Química (FIQ, UNL- O I T) T O I T S T F "D b" - INCAPE N168 KM 0, Paraje El Pozo, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina.

^a crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar; ^b jgrau@fiq.unl.edu.ar; ^c bohe@cab.cnea.gov.ar;

^d demiccog@cab.cnea.gov.ar

Introducción

Los catalizadores industriales agotados son una importante fuente secundaria para la recuperación de metales, lo cual aporta tanto un beneficio ambiental como también un potencial rédito económico. Los catalizadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ son utilizados para la producción de metanol a partir de gas de síntesis, mediante un proceso de baja temperatura. Las causas de desactivación son ensuciamiento por coque y migración de metales a la alúmina. En este trabajo se estudia la recuperación de Cu y Zn a partir de un catalizador agotado utilizando un proceso de calcinación/cloración selectiva.

Resultados

Catalizadores de CuO-ZnO-Al₂O₃, nuevo (NC) y agotado (SC), se caracterizaron mediante DRX y FRX. Las fases identificadas en SC fueron ZnO y CuO, ambos presentes en el NC; CuAl₂O₄ y ZnAl₂O₄, y C. La presencia de estructuras espinela es característica en el S. El análisis elemental mostró además la presencia de pequeñas cantidades de P, Ni, Ca, S y Fe.

Debido a que las estructuras espinela de Cu y Zn no reaccionan con Cl₂, para favorecer la recuperación de Cu, el catalizador se trató térmicamente en aire antes de la cloración. Mediante análisis de DRX y cálculos Rietveld, se encontró que este tratamiento favorece la formación de la fase ZnAl₂O₄ a expensas de la fase CuAl₂O₄ (y aumenta la fase CuO), al mismo tiempo que se elimina el C por formación de CO y/o CO₂. La pérdida de masa debido al quemado del C fue de 7,1 ± 0,5 % en peso.

Mediante cloración selectiva por vía seca a 550 °C se extrajeron los cloruros de Cu y de Zn, se confirmó que el material remanente en el crisol corresponde a los aluminatos. La mezcla de cloruros volátiles condensó en las zonas frías del reactor. Posteriormente, la mezcla de cloruros se trató a 300 °C en un medio reductor (20 % H₂ y 80 % Ar) para separar el Cu elemental (producto de la reducción de sus cloruros) y el ZnCl₂ gaseoso.

Conclusiones

Los procesos pirometalúrgicos basados en la cloración selectiva permiten recuperar Cu y Zn de catalizadores industriales agotados de síntesis de metanol. Las pruebas de laboratorio indican que es factible la recuperación de Cu y Zn a partir de catalizadores agotados de CuO-ZnO-Al₂O₃. Un tratamiento térmico previo favorece la recuperación de Cu. Finalmente, la separación de los metales a partir de la mezcla recuperada de cloruros es posible mediante un tratamiento térmico en un medio reductor.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F7 - COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE SULFAMETAZINA EN INTERFACES LIQUIDAS.

Dionisi Carla¹, Rubenacker, Andrea², Bachmeier, Omar² y Juarez Ana Valeria¹

¹Dpto de Físicoquímica - INFIQC, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ala 1, Pab. Argentina. Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

²Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Córdoba. Av. Valparaíso s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

cdionisi@agro.unc.edu.ar, vjuarez@fcq.unc.edu.ar

Introducción:

En los últimos años hubo un crecimiento significativo de criaderos de cerdos en la provincia de Córdoba. Uno de los productos obtenidos de estos corrales son los purines, formados por toda la masa líquida y sólida que sale de los estos, el cual es recolectado en piletas en el campo aledaño al corral ⁽¹⁻²⁾. Estos residuos pueden contener los antibióticos que se les administran a los animales, en algunos casos la tasa de excreción de estos fármacos puede llegar al 90% de la dosis administrada, y pueden ser eliminados en forma no metabolizada o como metabolitos activos ⁽³⁾. La sulfametazina se emplea como antibiótico en este tipo de criaderos. El interés de este trabajo es estudiar este fármaco y poder analizar su interacción con componentes de suelo. De esta manera, poder conocer un poco más sobre el impacto ambiental que podría generar cuando se acumule en el campo, ya sea disuelto en los purines, como adsorbido en el suelo.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento electroquímico de este antibiótico, para en una etapa posterior estudiar la interacción de este fármaco con ácidos húmicos de suelos.

Resultados:

Los resultados obtenidos sobre la transferencia de sulfametazina a través de la interfaz líquido/líquido indican que ocurre a través de un mecanismo directo controlado por difusión. Esta transferencia es dependiente del pH del medio, por lo tanto de la carga de la molécula. Por otro lado, se realizaron experimentos variando la concentración de sulfametazina, la cual permitió obtener curvas de calibración que se emplearon para cuantificar este compuesto en muestras de concentración desconocida. Los resultados permitieron calcular un coeficiente de difusión del fármaco igual a $4.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Conclusiones:

Los resultados obtenidos en este trabajo indican un mecanismo simple de transferencia del fármaco. Conocer esto es necesario para poder estudiar la interacción de este antibiótico con componentes de suelo como los ácidos húmicos.

Referencias:

- 1) Área de porcinos. Dirección Nacional de Producción Ganadera. *Distribución del stock porcino por provincias*, 2016.
- 2) Buenas Prácticas Pecuarias (BPP) para la producción y comercialización porcina familiar. *XII Manejo Medio ambiental*, 2012.
- 3) Pinheiro, A., Albano, R., Alves, T., Kaufmann, V., Rival da Silva, M., *Agricultural Water Management*, 2013, 129, 1–8.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F8 - CARACTERIZACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN SISTEMAS ACUOSOS UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO

Onaga Medina Florencia¹, Aguiar María B.¹, Avena Marcelo², Parolo María¹

¹Centro de Investigaciones en Toxicología Ambiental y Agrobiotecnología del Comahue (Libiquima-CITAAC), CONICET-Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400 (8300) Neuquén. ²Instituto de Química del Sur (INQUISUR), Departamento de Química, CONICET-Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca. f.onagamedina@comahue-conicet.gob.ar

Entre los contaminantes emergentes (CEs), el diclofenac (DIC) y la cafeína (CF) se encuentran dentro de los diez fármacos de mayor distribución en ambientes acuáticos debido a su gran nivel de consumo y su bajo porcentaje de eliminación en plantas de tratamiento de aguas residuales. Los carbones activados (CA) son adsorbentes ampliamente usados para la remoción de contaminantes debido a su hidrofobicidad, funcionalidad, estructura de poros y elevada área superficial [1]. En la literatura se reporta la remoción de diversos contaminantes mediante el uso de CA; sin embargo, no existe suficiente información respecto de la optimización de las condiciones experimentales para la remoción de CEs y sobre estudios de coadsorción de fármacos. El presente trabajo se propone evaluar las condiciones experimentales más adecuadas para la remoción de CF y DIC de matrices acuosas empleando CA como adsorbente. El CA utilizado fue previamente caracterizado por espectroscopía IR, potencial Z, DRX, SEM. Se observan las bandas de absorción IR correspondientes a grupos oxigenados: C-O (1190 cm^{-1}), C=O ($1707\text{-}1541\text{ cm}^{-1}$) y -OH (3404 cm^{-1}), siendo el punto isoeléctrico de CA 3,6. El diagrama de DRX sugiere una estructura amorfa característica de los CA con dimensiones microcristalinas de 1,13 nm (002) y 0,85 nm (010) y morfología granular con canales distribuidos irregularmente observada por SEM. Entre los efectos analizados, el pH afecta la adsorción de los fármacos. Disminuyendo la adsorción del DIC a partir de pH5 por repulsión electrostática y aumentando para CF (a partir de pH8) debido a la formación de puentes de hidrógeno con los grupos deprotonados del CA [2]. Las isoterms de adsorción de Langmuir evidencian una mayor capacidad de adsorción para DIC (325,76 mg/g) respecto de CF (103,12 mg/g) y no se observa competencia entre el DIC y CA por los sitios de adsorción del CA para los dos pH analizados (pH 5 y 7). A partir de los resultados obtenidos se proponen las condiciones experimentales que permiten remover eficientemente (más del 90%) fármacos antiinflamatorios no esteroideos y alcaloides del grupo de las xantinas.

Referencias bibliográficas

- [1] Z. Yu, S. Peldszus. Environ. Sci. Technol., 2009, 43, 1467–1473.
[2] Beltrame, K. K. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2018, 147, 64–71.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F9 - ESTABILIDAD DE LOS GRUPOS FUNCIONALES DE SBA-15 HÍBRIDA INMERSA EN AGUA

Lombardo María Verónica^{1,2,3}, Wolosiuk Alejandro^{1,2,4} y Regazzoni Alberto E.^{1,5}

¹Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. General Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Bs. As.

²CONICET, ³ECyT-UNSAM, ⁴FCEN-UBA, ⁵Intituto Sabato, UNSAM-CNEA.

e-m ail: marialombardol@cnea.gov.ar

Introducción: Un aspecto esencial para la utilización de materiales adsorbentes basados en óxidos mesoporosos funcionalizados es la estabilidad química del anclaje de las funciones en los medios de aplicación. Sin embargo, este tema ha recibido muy poca atención; la mayoría de los estudios disponibles en la bibliografía se refieren a la persistencia del esqueleto mesoporoso, haciendo poco o nulo énfasis en la posible pérdida de las funciones. En este trabajo exploramos la estabilidad del anclaje de la función mercaptosuccínico a la superficie de SBA-15 cuando este material (SBA-MSA) es expuesto a agua.

Resultados: El envejecimiento prolongado, a temperatura ambiente, de suspensiones acuosas de SBA-MSA produce una disminución gradual de la emisión de los sistemas SBA-MSA/solución acuosa de Eu(III). No sólo la emisión decrece, sino que también cambia la forma de los espectros de fluorescencia; la relación de las bandas de emisión I_{616}/I_{592} disminuye. Este último cambio denota el aumento de la fracción de Eu(III) libre en los sistemas, que es consecuencia de la pérdida gradual de los grupos funcionales de SBA-MSA; téngase presente que la afinidad de MSA libre por Eu(III) es notablemente menor que la de SBA-MSA.

Los análisis por FRX de los líquidos sobrenadante de suspensiones acuosas de SBA-MSA envejecidas a 80 °C durante 48 horas muestran que la relación Si/S es ca. 1.2. Esto indica que la pérdida de la función se debe al ataque de agua sobre las uniones Si-O-SiR que anclan las funciones al esqueleto sílice, y como es esperable, no a la ruptura hidrolítica de la unión tioeter. En concordancia, los difractogramas de DRX de los materiales envejecidos muestran que su estructura mesoporosa se conserva durante todo el estudio.

Los perfiles azufre disuelto vs tiempo son fuertemente dependientes de la temperatura, y tienen la forma de una doble exponencial, lo que indica que existen, al menos, dos tipos de anclajes con diferente estabilidad. Los sitios más lábiles corresponden a cerca del 25% de las funciones. Esto debe rastrearse a las condiciones de post-funcionalización de la SBA-15, que permiten anclajes (Si-O-)_nSiR ($1 \leq n \leq 3$). La pérdida de los grupos funcionales de SBA-MSA es un proceso de control químico; la energía de activación de la lixiviación de funciones es 43 kJ/mol para las más lábiles y 54 kJ/mol para las más estables, mayoritarias.

Conclusiones: Este trabajo permite establecer el marco de condiciones operativas para el empleo de SBA-MSA en procesos de tratamiento de aguas, y sugiere la necesidad de optimizar los procedimientos de funcionalización para minimizar la lixiviación de las funciones, que son las que, en última instancia, imparten las propiedades de estos materiales.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F10 - INACTIVACIÓN FOTOCATALÍTICA DE *ESCHERICHIA COLI*, MEDIANTE EL EMPLEO DE UNA PELÍCULA DE TiO₂/RIBOFLAVINA FOSFATO.

Gambetta Carolina¹, Possetto David², Oliva Mercedes⁴, Montaña Paulina¹, Massad Walter² y Natera José^{2,3}.

¹Instituto de Química de San Luis (INQUISAL) UNSL; ²Depto. de Química. UNRC; ³Depto. de Estudios Básicos y Agrop. UNRC; ⁴Depto. de Microbiología e Inmunología, UNRC. cgambetta@exa.unrc.edu.ar

Introducción: La contaminación de las fuentes de aguas superficiales y subterráneas, ocurre con alarmante frecuencia y es debida al vaciado accidental o intencional de una gran variedad de efluentes provenientes de la actividad industrial, agrícola y urbana. Dichos efluentes son de composición compleja y pueden contener una gran variedad de contaminantes químicos y biológicos [i].

Escherichia coli es una bacteria gramnegativa con forma de bacilo y se encuentra en el tracto gastrointestinal de humanos y animales de sangre caliente. *E. coli* es la bacteria comensal más abundante de la microbiota habitual; así mismo es uno de los microorganismos patógenos más relevantes para el ser humano. Por su ubicuidad y patogenia, esta bacteria es empleada como microorganismo indicador de contaminación fecal en cursos de agua [ii].

La fotodegradación sensibilizada constituye una alternativa probable para la inactivación de microorganismos y otros agentes contaminantes. La presencia de fotosensibilizadores permite ampliar el rango de absorción de luz visible del ambiente acuático y la posterior generación de especies reactivas del oxígeno capaces de generar el daño celular suficiente para inactivar microorganismos [iii].

La principal desventaja del empleo de colorantes hidrosolubles para la fotodegradación sensibilizada subyace en la dificultad o imposibilidad de remover dicho sensibilizador una vez completado el proceso. Esta problemática puede ser superada mediante el uso de sistemas heterogéneos removibles [iv].

Resultados: En el presente trabajo se empleó una película de dióxido de titanio (TiO₂) sensibilizada por un derivado de la riboflavina (Vitamina B₂), precisamente la Riboflavina-5-fosfato (RFPO₄). Dicha película, previamente fue caracterizada y luego empleada en la foto-inactivación de una cepa de *E. coli* aislada en agua. La presencia simultánea de luz visible y de la película de TiO₂/RFPO₄ produjo un efecto antibacterial estadísticamente significativo. A su vez, el efecto en la disminución de la viabilidad de *E. coli* se incrementó sensiblemente con el agregado de la enzima superóxido dismutasa (SOD) al medio de reacción. Este resultado sugiere que el peróxido de hidrógeno es la especie reactiva del oxígeno más efectiva en esta cepa, entre todas las generadas.

Conclusión: Nuestra investigación ha logrado demostrar que la película de TiO₂/RFPO₄ es un sistema efectivo para la inactivación de este microorganismo modelo, mediante el empleo de luz visible como fuente de energía y con la posibilidad de ser removidos completamente una vez aplicado el tratamiento.

Referencias Bibliográficas.

[i] Von Sperling, Marcos. IWA publishing, 2017.

[ii] Allocati, Nerino, et al. *Int. j. Environ res. Pub. health* **2013**, 10.12, 6235-6254.

[iii] Gambetta, Carolina, et al. " *Pure Appl. Chem.* 87.9-10 (2015): 997-1010.

[iv] Ferrari, Gabriela V., et al. " *Photochem. Photobiol.* 90.6 (2014): 1251-1256.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F11 - EFECTO DE LAS PROPIEDADES HIDROLIPOFÍLICAS DEL CATALIZADOR H- ZSM-5 Y DEL SOLVENTE EN LA REACCIÓN ENTRE ACETATO DE VINILO Y ALCOHOL ISOAMÍLICO

Pablo F. Corregidor*, Delicia E. Acosta, Hugo A. Destéfánis.

Facultad de Ingeniería, Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-UNSa-CONICET), CCT-Salta, Consejo de Investigaciones de la UNSa. Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400 Salta, Argentina.

*E-mail: pcorregidor@unsa.edu.ar

Introducción. Las zeolitas son silicoaluminatos microporosos ampliamente utilizados por la industria como catalizadores heterogéneos. Pueden catalizar un gran número de reacciones tales como las ácido-base, dentro de las cuales se ha comprobado un excelente actividad en las reacciones de transesterificación. Por otro lado, el acetato de isoamilo (AcOIsoAm) es el componente fundamental del aceite esencial de bananas, el cual se puede preparar mediante una reacción de transesterificación entre acetato de vinilo (AcOVin) y alcohol isoamílico (IsoAmOH), catalizada por la forma ácida de una zeolita ZSM-5 [1].

Objetivo. Nos proponemos estudiar la influencia de las propiedades hidrolipofílicas de la red MFI y polaridad del solvente de reacción, con la finalidad de evaluar la actividad catalítica y selectividad de la reacción de transesterificación entre AcOVin y IsoAmOH.

Metodología. Las formas ácidas de diferentes zeolitas ZSM-5 con diversas relaciones Si/Al en la red MFI fueron utilizadas como catalizadores en un sistema en batch a temperatura constante y controlada, manteniendo fija las concentraciones de reactivos y tomando alícuotas del sistema cada cierto intervalo de tiempo, cuya composición fue determinada por cromatografía gaseosa. Por otro lado, se estudió la influencia de la polaridad de diferentes solventes (tolueno, CCl₄, acetonitrilo y dimetilformamida). La identificación de reactivos y productos de reacción se determinó mediante la técnica de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (CG-MS). La caracterización de los catalizadores se realizó mediante difracción de rayos X, isotermas de adsorción de N₂, microscopía electrónica de barrido. La densidad de sitios ácidos se determinó por desorción térmica de piridina, evaluando las correspondientes señales mediante espectroscopía IR.

Resultados. La conversión de la reacción mejora con el uso de solventes con menor constante dieléctrica, mientras que la influencia de la relación Si/Al en la red del catalizador presenta un compromiso entre la densidad y fortaleza de los sitios ácidos con la hidrolipofilicidad de la red, presentándose una mayor conversión para un material con Si/Al=80. La selectividad de la reacción es superior para AcOIsoAm (~55%), obteniéndose como subproducto un acetal (~45%).

Conclusiones. La reacción en estudio se encuentra influenciada por las características hidrolipofílicas del sistema de reacción, presentando una mayor actividad en aquellos con menor carácter hidrofílico, lo cual podría descartar la generación de intermediarios iónicos.

Referencias.

[1] Corregidor, P.F. y col, *Mol. Cat.*, **2019**, en prensa.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F12 - UTILIZACIÓN DEL MÉTODO ALTERNATIVO CON AZUL DE METILENO PARA LA ESTIMACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE UN ADSORBENTE

Velandia-Ciendua Mario¹ y Hormaza-Angelina²

Laboratorio de Química Experimental, Universidad Nacional de Colombia - Sede
Medellín, Carrera 65 Nro. 59A - 110, Bloque 16-316, Medellín, Colombia.
¹mrvelandiac@unal.edu.co, ²ahormaza@unal.edu.co.

Introducción: La presencia de colorantes sintéticos en corrientes fluviales representa una problemática ambiental seria y reiterativa en Colombia, la cual se atribuye principalmente a las descargas de diferentes industrias. Varios métodos para su tratamiento han sido evaluados, entre ellos, la adsorción se destaca por su eficiencia y bajo costo. Particularmente, la adsorción con residuos agroindustriales, constituye una alternativa promisoriosa y favorable con el medio ambiente [1]. Debido a la alta variabilidad en la composición de los compuestos lignocelulósicos, la reproducibilidad de los resultados de adsorción, a escala de laboratorio o piloto, resulta comprometida. No obstante, el área superficial específica es una medida intensiva de los adsorbentes, ampliamente utilizada para determinar *a priori* su eficacia. El método comúnmente usado, debido a su nivel detallado en cuanto a los poros del material, es el Brunauer-Emmett-Teller (BET); sin embargo, su elevado costo limita su implementación. Empero, el azul de metileno (AM) ha sido usado para la determinación de superficies específicas de silicatos en medios acuosos [2]; su reproducibilidad y mínimo costo la convierten en una alternativa viable para residuos lignocelulósicos. Así, en el presente trabajo se determinó el área superficial específica de la tusa de maíz utilizando AM. Para ello, los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin fueron ajustados a los datos experimentales de equilibrio, a 25°C y pH=10.

Resultados: Se encontró que la isoterma de Langmuir ofrece la mejor descripción del fenómeno, con un coeficiente de ajuste satisfactorio ($R^2 = 98,72$) y una suma de errores cuadrados de 6,80. Su ajuste permite inferir la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente y por tanto, determinar la capacidad máxima de retención para el adsorbato y su área específica, encontrando valores de 32,33 mg/g y 79,16 m²/g respectivamente. Ésta última fue estimada mediante (1), donde X_m es la capacidad máxima de la monocapa, N el número de Avogadro y A el área de una molécula de AM. En **conclusión**, los resultados señalan que el método alternativo con AM permite el cálculo de áreas superficiales específicas de forma acertada para enfrentar la variabilidad del proceso de adsorción en futuros escalados con materiales lignocelulósicos.

$$SSA = X_M * N * A \quad (1)$$

Referencias:

- [1]. Srinivasan, A. *J. of Enviro. Manage.*, **2010**, 91, 1915-1929.
- [2]. Hegyesi, N. *Applied Clay Science*, **2017**, 146, 50-55.

Agradecimientos: A la Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín y a COLCIENCIAS por el apoyo económico a través del Proyecto Código 111871250685. Así mismo, al Departamento de Procesos y Energía de la Facultad de Minas.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**F13 - SINERGIA ENTRE GRAFENO Y ZnO COMO PLATAFORMA
SENSIBLE Y FOTOCATALÍTICA**

Messina, M. Mercedes¹⁻³; Coustet, Marcos¹; Ubogui, Joaquin¹; Ruiz, Remigio¹;
Saccone, Fabio¹⁻²; dos Santos Claro, Cecilia¹; Ibañez, Francisco³.

1. YPF Tecnología S.A. (Y-TEC). 2. Departamento de Física, Facultad de
Ingeniería, Universidad de Buenos Aires (UBA). 3. Instituto de
Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas
(INIFTA-CONICET/UNLP).

*e-mail: mmessina@inifta.unlp.edu.ar

Introducción: En este trabajo se sintetizaron plataformas compuestas por Grafeno (G) crecido sobre espumas de Ni mediante la técnica de *chemical vapor deposition* (CVD). Posteriormente, sobre estas plataformas se sintetizaron nanopartículas (NPs) de ZnO por sol-gel, en medio básico, obteniéndose una estructura tridimensional conductora y funcionalizada con NPs semiconductoras en su superficie (G-ZnO). La plataforma fue analizada por microscopía Raman, espectroscopia de reflectancia difusa y FE-SEM. Además, para evaluar su respuesta fotoelectroquímica se colocó en una celda de tres electrodos y se observó la fotocorriente generada al irradiar la plataforma con luces LED de distintas longitudes de onda. Por último, para probar su capacidad como plataforma fotocatalítica se siguió la conversión de una molécula modelo, azul de metileno (AM), al ser irradiada por luz LED, tanto en solución como en superficie.

Resultados y conclusiones: Se logró un buen crecimiento de ZnO sobre G (inset fig.1) conservando la buena calidad del grafeno (fig.1), lo que permitió desarrollar una sinergia entre ambos. Al irradiar la plataforma con luz LED se pudo observar que la plataforma presentaba fotorespuesta tanto en el rango UV (fig.2) como visible, sugiriendo una buena interacción entre el grafeno y el semiconductor. Por último, se logró optimizar la plataforma, principalmente mediante la mejora en el proceso de disolución de níquel y el tratamiento térmico, para catalizar la reacción de conversión de AM en solución (siguiendo las bandas de absorción en el rango UV-VIS) y en superficie (siguiendo la disminución de las bandas características del AM observadas en Raman).

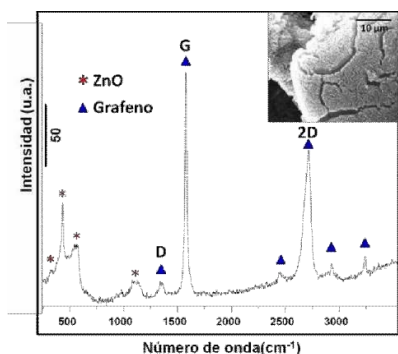


Fig.1 Espectro Raman de la plataforma(G-ZnO).
Inset Imagen de la plataforma obtenida porSEM.

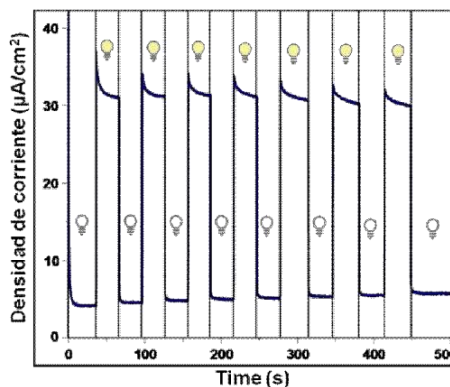


Fig.2 Cronoamperometría utilizando la plataforma como electrodo de trabajo al irradiar con luz LED UV ($\lambda=365$ nm).

Referencias

- 1) Liu J. W., Adv. Funct. Mater. **2013**, 23, 4941–4948.
2) Xiaochen Dong, RSC Adv., **2012**, 2, 4364-4369



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F14 - ADSORCIÓN DE ÁCIDOS MONOCARBOXÍLICOS SOBRE LA SUPERFICIE DE TiO_2 : EFECTO DE LA PRESENCIA DE UN GRUPO AMINO EN POSICIÓN α .

Sergio Begonja¹, Luis A. García Rodenas^{2,3}, Elena B. Borghi¹ y Pedro J. Morando²
1 Universidad Nacional de Luján, Dpto. Ciencias Básicas; 2 Instituto de Tecnología J.A. Sabato, UNSAM; 3 Gerencia Química, CAC, CNEA; e-mail: garroden@cnea.gov.ar

Introducción

En trabajos anteriores estudiamos la adsorción de cisteína y serina, dos aminoácidos con el grupo amino en la posición α , sobre TiO_2 . Con el objeto de analizar la influencia de los grupos sustituyentes en la adsorción de ácidos monocarboxílicos, se extendió el estudio al ácido 3-mercaptopropiónico (3MPA), molécula del mismo número de átomos de carbono que no presenta grupos sustituyentes en el C- α .

Resultados

Se caracterizaron los complejos superficiales del 3MPA adsorbido sobre films de TiO_2 y en solución, a pH 3,0, 5,5 y 7,0 por espectroscopia FTIR. Asimismo, se midieron las isothermas de adsorción para los pH mencionados. Los espectros FTIR mostraron la existencia de un único complejo superficial, con el grupo carboxilo desprotonado, no observándose la banda correspondiente al grupo S-H. Las medidas de adsorción obtenidas por métodos convencionales se modelaron mediante la ecuación de Langmuir. Para los pH 2,5 y 3,0, donde la única especie en solución es el ácido carboxílico protonado, se obtuvo un valor de constante de adsorción K_L de $1700 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, cuya magnitud es consistente con una interacción química entre el 3MPA y el TiO_2 . Por lo tanto, la coordinación a la superficie través del grupo carboxilato que se observa en los espectros FTIR es de naturaleza química. A pH 5,5, donde la especie predominante (ca 90%) es el ácido desprotonado, la isoterma se modeló considerando una adsorción química competitiva entre ambas especies. A pH 7,0 la superficie del TiO_2 está cargada negativamente ($\text{pH}_0 = 6,5$), no habiéndose observado adsorción del 3MPA, lo cual fue confirmado por mediciones en FTIR.

Por el contrario, los espectros FTIR de la serina y la cisteína adsorbidas mostraron la coexistencia de complejos superficiales con los grupos carboxilo protonados y desprotonados, y los valores de K_L obtenidos a partir del modelo de Langmuir fueron menores que $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$, consistentes con una interacción de naturaleza física. Comparando la máxima superficie cubierta para las tres especies estudiadas, se encontró que fue similar en todos los casos.

Conclusiones

El análisis conjunto de las isothermas de adsorción y de los espectros FTIR del 3MPA sobre TiO_2 se corresponde con una adsorción química, mientras que para la cisteína y serina con una adsorción física. Así como la superficie del TiO_2 cargada negativamente impide la adsorción de 3MPA, la presencia del grupo amino protonado en el C- α de los aminoácidos estudiados condiciona el tipo de adsorción, haciendo prevalecer la adsorción física por sobre la química.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F15 - CARACTERIZACIÓN TEMPORAL DE MATERIAL PARTICULADO EN CÓRDOBA: NÚMERO DE PARTÍCULAS DE PM10 Y FRACCIONES SUBMICROMÉTRICAS.

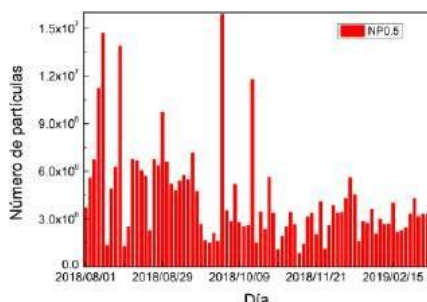
Conto Echeverría Guido, Toselli Beatriz, Palancar Gustavo

INFIQC-CONICET / Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Nacional de Córdoba
gconto@fcq.unc.edu.ar

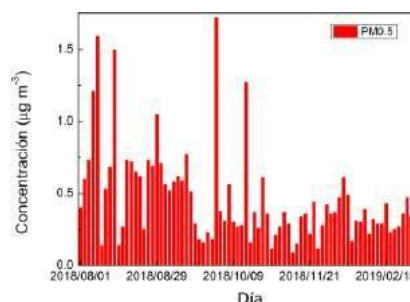
Introducción: El material particulado (PM), o aerosoles, es considerado uno de los principales contaminantes troposféricos. Tanto su composición y tamaño como su distribución espacial y temporal presentan una gran variabilidad, por lo que estas partículas tienen importantes efectos en campos como la salud y la química atmosférica. A pesar de esto, en Córdoba, la distribución de tamaños del PM no ha sido aún estudiada y debidamente caracterizada. En este trabajo se utilizaron 7 meses de mediciones del número de partículas en la ciudad de Córdoba para caracterizar la distribución de tamaños desde 0,5 (PM0.5) hasta 10 micras (PM10) de diámetro aerodinámico según su variabilidad horaria, diaria y en episodios puntuales (incendios en las sierras de Córdoba).

Resultados: Las medidas se realizan cada 1 minuto con un MET ONE 212-2 Profiler desde agosto de 2018 e incluyen los tamaños 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 y 10.0 μm . El PM2.5 se estimó por interpolación lineal entre PM2 y PM3. Los máximos y promedios varían con el tamaño siendo, respectivamente, de $2,5 \times 10^7$ y $4,2 \times 10^6$ partículas para PM0.5 y de $6,0 \times 10^4$ y $1,9 \times 10^4$ partículas para PM10. La variación horaria muestra picos antes de las 8:00 y después de la 18:00. Un notable aumento en los valores promedio de todas las fracciones entre las 15 y las 15:30 se debió a una gran tormenta de viento, mostrando la fuerte influencia de la meteorología en los niveles de PM. La variación mensual muestra una disminución hacia los meses de verano en todas las fracciones. La concentración en $\mu\text{g m}^{-3}$ se obtuvo suponiendo partículas esféricas y una densidad de $1,65 \text{ g cm}^{-3}$ (Tittarelli et al., 2008) encontrándose que algunos valores superan los estándares de US-EPA.

Conclusiones: se caracterizó la variación temporal del PM discriminado por tamaños para fracciones desde 0,5 a 10 μm en la ciudad de Córdoba para los meses entre agosto de 2018 y Febrero de 2019. Las variaciones horarias reflejan la influencia de la meteorología y el efecto de fuentes puntuales que inciden a lo largo del día en el sitio de medición.



a) Número de partículas para PM0.5



b) Concentración de partículas en $\mu\text{g m}^{-3}$ para PM0.5

Referencias: 1) Tittarelli, A. et al., *Atm. Env.*, **2008**, 42, 8543–8548.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F16 - EVALUACION DE LA FORMACIÓN DE ESTRUCTURAS Cu-O-Cu EN MATERIALES MESOPOROSOS DE COBRE/SILICE

Miranda José¹, Cuesta Pablo¹, Orellana Francisco¹, Gonzo Elio¹ y Bonini Norberto¹.

¹CIUNSa-INTQUI- Av. Bolivia 5150 - Salta - CP 4400

josefm.86@gmail.com

Introducción

Las estructuras del tipo Cu-O-Cu, en materiales de Cu/SiO₂, son de gran importancia en su aplicación como catalizadores heterogéneos debido a su actividad frente a una amplia gama de reacciones de interés industrial. El objetivo de presente trabajo es estudiar la formación de estas estructuras comparando dos métodos de síntesis: sol-gel (SG) e Intercambio Iónico (II).

Resultados

Se sintetizaron dos tipos de materiales de Cu/SiO₂: i) **Cu-SG**, a partir de la técnica SG por hidrólisis de tetraetoxisilano (TEOS) en medio amoniacal, en presencia de Cu(CH₃COO)₂.H₂O y cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante. La remoción del surfactante se realizó por calcinación en aire a 400 °C. ii) **Cu-II**, por intercambio iónico de los H⁺ de los grupos Si-OH por el complejo [Cu(NH₃)₄]²⁺, a pH=11, sobre SiO₂ mesoporosa MCM-41.

Los resultados de la adsorción de N₂, DRX y TEM sobre la muestra Cu-SG, confirmaron la presencia de una estructura de tipo MCM-41 con mesoporos de tamaño uniforme (D_p=2,2nm), superficie específica (SBET) de 870 m²/g. Por su parte, Cu-II muestra la destrucción de la estructura mesoporos ordenada, con distribución no uniforme de poros y SBET = 560 m²/g.

En los estudios por DRS-UV-Visible, ambos materiales presentan una señal principal a 200- 250 nm, correspondiente a la transferencia de carga Si-O→Cu²⁺ en especies aisladas, con un hombro a 300-400 nm, asignado a especies [Cu-O-Cu]_n; y una señal de menor intensidad a 730-780 nm debida a la transición d-d de Cu²⁺ en coordinación pseudo-octaédrica. Los materiales de tipo Cu-SG mostraron mayor intensidad de la banda entre 300-400 nm consecuencia de la formación de cadenas largas [Cu-O-Cu]_n y CuO microcristalino.

Ambos materiales presentan perfiles de reducción (TPR) diferentes. Así, Cu-SG presenta un pico principal a 225°C, asimétrico, asignado a estructuras SiO-[Cu-O-Cu]_n-OSi de cadena larga; y un hombro, a 270°C, asignado a CuO microcristalino (sin señal en DRX). Por otro lado, Cu-II presenta un pico, a 225°C, asignado a Cu²⁺ aislado y dímeros SiO-Cu-O-Cu-OSi; además de un pico, solapado al primero, con máximo en 255°C asignado a estructuras SiO- [Cu-O-Cu]_n- OSi de cadena corta. El consumo de H₂ fue mayor para Cu-SG (370 μmol.g⁻¹) que para Cu-II (310 μmol.g⁻¹); consecuencia de la mayor cantidad de especies reducibles en el primero.

La actividad catalítica a 230°C, frente a la deshidrogenación del 2-PrOH, sobre Cu-SG fue un orden de magnitud menor que la observada sobre Cu-II (700 mol acetona.h⁻¹.molCu⁻¹); mientras la E_a fue de 20 kcal.mol⁻¹ sobre ambos materiales. Esto último, indicativo de que la diferencia en actividad es atribuible a la diferencia de exposición de los sitios activos. Así, en Cu-II las especies mayoritarias de tipo (Si-O-Cu^{II}-O-Cu^{II}-O-Si), altamente dispersas, se reducen a especies de tipo SiO-Cu^I permitiendo su participación en el ciclo redox. Por su parte, en Cu-SG, los aglomerados de CuO se reducen formando clusters micro-cristalinos de Cu⁰ anclados a la SiO₂ sobre sitios SiO-Cu^I, ocluyéndolos parcialmente.

Conclusiones

Mediante el método sol-gel se obtiene un material con estructura mesoporosa ordenada de tipo MCM-41 y elevada SBET. Por el contrario, la síntesis de los materiales Cu-II conduce a un material con mesoporos no uniformes y menor superficie específica aparente.

En cuanto a la estructura del cobre, por el método SG se generan, además de estructuras SiO- [Cu-O-Cu]_n-OSi de cadena larga, agregados micro-cristalinos de CuO que ocluyen los sitios activos y disminuyen su actividad catalítica. Por su parte, por el método de II, se generan estructuras SiO-[Cu-O-Cu]_n-OSi de cadena corta que generan sitios activos SiO-Cu^I dispersos, con alta actividad catalítica frente a la deshidrogenación de 2-PrOH.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

F17 - CAMBIOS EN EL ESPACIADO BASAL d001 DE ESMECTITAS PILAREADAS CON ALUMINIO

Álvarez Paola¹, Castrillo Natalia², Mercado Adela³, Zerpa Georgina⁴ y SapagKarim⁵.

^{2,4} INIQI, CONICET; ¹⁻⁴ CIUNSa; ³ Fac. Cs. Exactas, UNSa. Av Bolivia 5150- Salta.

⁵ INFAP, CONICET, UNSL. Alnte Brown 869- San Luis, Argentina.

ncastrillo@unsa.edu.ar

Introducción Las arcillas esmectitas representan un grupo de minerales constituidos por filosilicatos, cuyas propiedades físicoquímicas dependen de su estructura y del tamaño de grano, muy fino (menor a 2 μm). El proceso de pilareado de una arcilla, es una forma de modificarla estructuralmente. La etapa de síntesis permite dosificar la estructura, creando la porosidad y superficie apropiada con alta estabilidad térmica, alta concentración de centros activos y buena selectividad de borde, adecuando los materiales para aplicaciones en catálisis, especialmente para reacciones selectivas que dependen del tamaño de poro. Así la etapa de síntesis consiste en compensar la carga interlamina con grandes hidroxilaciones formados por la hidrólisis de sales metálicas. Estos hidroxilaciones se introducen en la interlámina, separándola y manteniéndola a grandes espaciados. A continuación se calcinan para formar pilares de oximetales, los cuales se fijan a las láminas de la arcilla impidiéndolas colapsar. A estas arcillas modificadas se las conoce como PILC's (pillared interlayer clays). La separación de las láminas, produce el aumento del espaciado basal d001 respecto al observado para la arcilla natural. El objetivo fundamental del análisis por Difracción de Rayos X (DRX) es justamente la determinación del mismo. En este sentido, valores de Δd menores a 9 Å indicarían que el proceso de pilarización no fue efectivo (Vicente et al., 2013), ($\Delta d = d_{001\text{PILC}} - d_{001\text{arcilla natural}}$). En el marco de lo antedicho, en el presente trabajo se caracterizaron por DRX cuatro arcillas pilareadas con aluminio (Al-PILCs) sintetizadas siguiendo el procedimiento reportado por Sapag y Mendioroz (2001). Dichos materiales, diferenciados por la relación meq Al/g arcilla (5, 10, 15 y 20 meq Al^{3+}/g arcilla) fueron denominados: Al-PILC 5, Al-PILC 10, Al-PILC 15 y Al-PILC 20 respectivamente.

Resultados: A partir de los resultados de DRX obtenidos, se determinaron los valores correspondientes al Δd de cada material utilizando el d001 para BR correspondiente a 9,2 Å (Castrillo et al., 2018).

Tabla 1 Valores de d_{001} y Δd obtenidos para las Al-PILCs.

	Al-PILC 5	Al-PILC 10	Al-PILC 15	Al-PILC 20
d_{001} (Å)	18,4	18,2	18,9	18,7
Δd (Å)	9,2	9,0	9,7	9,5

Los resultados se corresponden con los esperados y no se diferencian considerablemente entre sí, esto indicaría que existe una población de pilares en la interlámina de un tamaño determinado y similar para los cuatro materiales.

Conclusiones: los materiales sintetizados mostraron aumentos en su espaciado basal en relación a la arcilla de partida, evidenciando la presencia de pilares en la interlámina. Estos resultados son interesantes para evaluar sus comportamientos en procesos catalíticos, como la Síntesis de Fischer Tropsh.

Referencias

- 1) Vicente, M.; Gil, A.; Bergaya, F. *In Developments in Clay Science*, **2013**, 5, 523-557.
- 2) Sapag, K.; Mendioroz, S. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 187, 141-149.
- 3) Castrillo, N.; Mercado, A.; Volzone, C. *Cerâmica*, **2018**, 64(372), 526-537.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F18 - FUNCIONALIZACIÓN DE UNA SILICE MESOPOROSA ORDENADA Y SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTE DE MOLECULAS ORGANICAS DE INTERES AMBIENTAL

Ortíz Otálvaro Julian, Avena Marcelo y Brigante Maximiliano.

INQUISUR-Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina; 0291-4595101 ext: 3593, julian.ortiz@uns.edu.ar

Introducción

La contaminación con sustancias químicas ha tenido un gran impacto en el medio ambiente tales como el cambio climático, la destrucción de la fauna y flora, y el deterioro de la salud humana. Por tal motivo, y debido a las deficiencias que poseen los adsorbentes usados comúnmente para disminuir este impacto, se ha concentrado en la preparación de nuevos materiales para remediación ambiental. Se cree que el uso de materiales basados en sílice mesoporosa (SiO_2) de elevada área superficial, tamaño de poro y capacidad de reuso, podría ser una de las alternativas más efectivas para la remoción de contaminantes. Adicionalmente, si se modifica su superficie con diferentes especies químicas, permitiría no solo ampliar su uso, sino mejorar su selectividad. Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se sintetizó un SiO_2 por un método hidrotermal, seguido de su funcionalización con diferentes relaciones APTES/ SiO_2 en tolueno anhidro. Los sólidos fueron caracterizados y luego aplicados como adsorbentes de antibióticos (norfloxacino NFX, doxiciclina DXC), colorantes (anaranjado de metilo MO) y pesticidas (2.4-D) en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica, a fin de evaluar la capacidad de adsorción, selectividad y reuso¹.

Resultados

Se realizaron isotermas de adsorción y los resultados muestran que la molécula orgánica anclada ($-\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$) en la superficie de la sílice mesoporosa ($-\text{Si}-\text{O}^-$), revierte la carga negativa del SiO_2 en medio acuoso ($\text{PIE} \approx 7.8$), y presenta mayor actividad con los contaminantes cargados negativamente por atracciones electrostáticas en condiciones de pH ácidas ($2,4\text{D} > \text{MO} > \text{NFX} > \text{DXC}$), disminuyendo la capacidad de adsorción con el incremento del pH ($4.5 > 7.0 > 9.5$), la disminución del contenido de APTES y la fuerza iónica. La selectividad frente a las especies estudiadas depende tanto de las propiedades fisicoquímicas del adsorbato (pK_a , fuerzas no electrostáticas, solubilidad, etc.) como de la estabilidad del adsorbente (hidrólisis parcial del APTES anclado regenerando nuevamente grupos silanoles). Finalmente el material se regeneró y se reusó, manteniendo una eficiencia de alrededor del 35% luego de 4 ciclos.

Conclusiones

- La inclusión de APTES en la superficie del SiO_2 mesoporoso, generó materiales con menor área superficial ($< 500 \text{ m}^2/\text{g}$) y volumen de poros que el material sin funcionalizar pero revirtiendo su carga eléctrica (negativa) en solución y manteniendo la morfología y el orden en los mesoporos.
- El sólido funcionalizado presenta mayor selectividad hacia los contaminantes puramente aniónicos que aquellos que son polares y/o zwitteriónicos en solución acuosa. La estabilidad en agua del APTES anclado juega además un papel importante tanto en la selectividad como en la capacidad de regeneración y reuso del adsorbente

Referencias

- 1) P.N.E. Diagboya, E.D. Dikio, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2018**, 266, 252-267.



F19 - FOTOELECTRODOS DE TITANIA MESOPOROSA DECORADA CON CoPi COMO CO-CATALIZADOR PARA LA OXIDACIÓN DE AGUA

Vensaus, Priscila¹; Mendioroz, Lucas N.²; Steinberg Paula Y.^{1,2}; Onna, Diego¹; Viva, Federico²; Kreuzer, Mark P.¹; Soler-Illia Galo J. A. A.¹

¹ Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín, Av. 25 de Mayo y Francia (1650), San Martín, Argentina.

² Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. General Paz 1499, San Martín (1650), Argentina.

pvensaus@unsam.edu.ar

El desarrollo de materiales capaces de captar y transformar la energía solar a partir de compuestos abundantes y de bajo costo ha despertado gran interés con el auge de las energías limpias¹. Los nanomateriales, por su posibilidad de formar ensamblados de distintos componentes, cuya combinación mejora las propiedades de los compuestos individuales, son un punto de partida hacia el diseño de nanosistemas integrados que permitan la separación del agua en hidrógeno y oxígeno (*water splitting*) a partir de fuentes renovables. Las películas delgadas mesoporosas de titania (TiO₂) han sido extensamente estudiadas y poseen un área superficial considerable, lo que las convierte en un soporte ideal para la formación de nanocompuestos con potencial para su aplicación como fotoelectrodos². Por otra parte, distintos compuestos de cobalto, como el fosfato de cobalto (CoPi), han sido reportados como catalizadores con alta eficiencia para la oxidación del agua³.

En este trabajo se presenta la síntesis un material compuesto, formado por titania mesoporosa decorada con CoPi (CoPi@TiO₂). La síntesis del TiO₂ utilizada permite obtener películas delgadas mesoporosas con alta cristalinidad, las cuales luego son modificadas mediante un proceso capa por capa que permite introducir el compuesto de cobalto dentro de los poros. Los sistemas así obtenidos se estudiaron y caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría UV-visible y voltametrías en oscuridad y bajo iluminación (*Figura 1*).

Se observó que el material compuesto CoPi@TiO₂ disminuye el sobrepotencial necesario para lograr la oxidación de agua, demostrando su potencial en el desarrollo de fotoánodos aplicables a celdas fotoelectroquímicas.

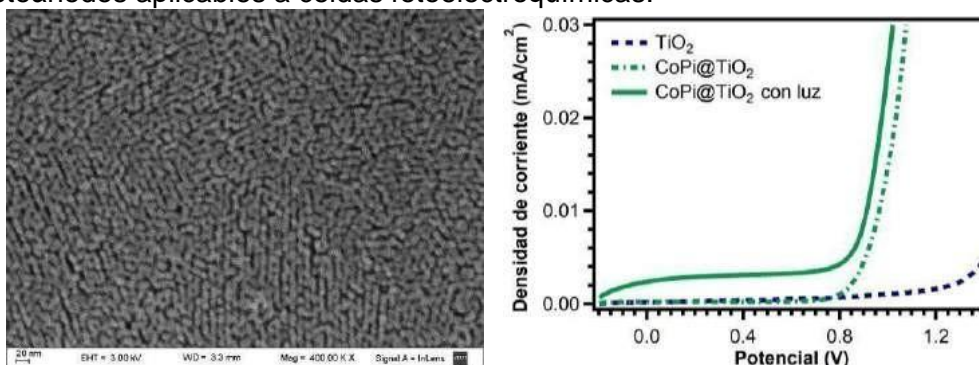


Figura 1. Imagen SEM (izq.) y voltametría lineal en oscuridad y bajo iluminación (der.) del material compuesto CoPi@TiO₂.

Referencias

- 1) Li W., et al. *Nat. Rev. Mats*, **2016**, 1, 16023
- 2) Schneider J., et al. *Chemical Reviews*, **2014**, 114, 9919-9986.
- 3) Kanan M., Nocera D. *Science*, **2008**, 321, 1072-1075.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

F20 - ESTUDIO DE LA SORCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS UTILIZANDO COLUMNAS CON QUITOSANO DOPADO CON NANOPARTÍCULAS DE HIERRO.

Batistelli Mariana¹, Maria Goddio², Gerardo Lopez², Sebastián Bellu¹, Juan Carlos Gonzalez¹.

¹Área Química Gral. Inorgánica-FbioyF-UNR-IQUIR-CONICET-Suipacha 531, Rosario, Santa Fe, Argentina.

²NANOTEKSA, Güemes 3878 y Facultad Regional Santa Fe Lavaise 610, Santa Fe, Argentina.

batistelli@iquir-conicet.gov.ar

Introducción: El arsénico (As) está ampliamente distribuido en la hidrosfera y biosfera. Sus niveles son variables ya que posee alta movilidad y capacidad de transformación¹. En Argentina, el As está presente en gran parte de sus Provincias. El límite máximo recomendado por la OMS en agua potable es de 0,01 mg/L. En nuestro país, para aquellas regiones del país cuyos suelos presenten alto contenido de As, la Secretaria de Política, Regulación e Institutos en conjunto con la Secretaria de Agricultura, Ganadería y Pesca otorgaron una prórroga para alcanzar dicho valor hasta contar con estudios de -Hidroarsenismo y Saneamiento Básico dispuestos por la Secretaria de Recursos Hídricos del Ministerio de Planificación Federal. La biosorción, es una de las tecnologías más prometedoras para eliminar iones tóxicos de aguas contaminadas, de naturaleza ecológica, no agresiva, rápida y eficaz². En este trabajo se la utilizó para remover As contenido en agua subterránea de la localidad de Piamonte (Sta Fe) mediante columnas empacadas con el sorbente quitosano-nanopartículas de hierro (0). Se estudió el efecto de la altura de sorbente y el flujo con respecto a la cantidad de As retenido.

Resultados y Conclusiones: El nanohierro, fue elaborado por síntesis química, como una suspensión de base acuosa: las nanopartículas están compuestas por hierro cerivalente y diferentes óxidos. El híbrido órgano-metálico se preparó mezclando la suspensión acuosa de nanohierro con quitosano en polvo, homogeneizando por agitación mecánica, secando en estufa y moliendo a granulometría adecuada. Los estudios realizados en lote y columna con quitosano-nanopartículas de hierro (0) demostraron poseer mayor capacidad de depuración respecto del quitosano sin dopar. En los estudios en columna se trabajó en rangos de altura de sorbente y de flujo entre 0,90 a 3,10 cm y 0,50 y 10,00 mL/min, respectivamente. Los perfiles de elusión de las columnas se ajustan al modelo no lineal de Dosis Respuesta Modificado. Se observó que las variables (altura y flujo) influyen significativamente en la retención de As. Para la cuantificación de As se utilizó el método del azul de molibdeno modificado. Con la finalidad de observar las modificaciones del sorbente se realizaron espectros de IR y de DRX de quitosano y de quitosano-nanopartículas de hierro (0) antes y después del tratamiento con As(V). La aparición de señales características de As (IR) y la disminución del grado de semicristalinidad (DRX), dan cuenta de la sorción de As.

Referencias bibliográficas:

- 1) Trevizani, T. H., *Mar. Pollut. Bull.* **2018**, 130, 198-205;
- 2) Wang, J., *Biotechnol. Adv.* **2009**, 27, 195-226.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

F21 - ESTUDIO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE ACIDO 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO EN CARBON ACTIVADO PROVENIENTE DE CASCARA DE MANI

Orduz Angie E., Acebal Carolina y Zanini Graciela.

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina.

angie.orduz@uns.edu.ar

Introducción

La contaminación de diferentes matrices acuosas con ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) y los métodos de remoción de este pesticida han sido de gran interés en los últimos años, destacando los adsorbentes de carbón activado (CA) proveniente de diferentes fuentes. El CA es reconocido como adsorbente universal gracias a sus versátiles características texturales, químicas y morfológicas. En el presente trabajo se realizó la adsorción-desorción de 2,4D en CA proveniente de cascara de maní (un residuo importante en algunas regiones del sur de la provincia de Córdoba), con el objetivo de su posible utilización en descontaminación de aguas y en rellenos de columnas de preconcentración con fines analíticos.

Resultados

Se realizó la caracterización del CA a través de área BET, FIT-IR, movilidad electroforética y titulaciones ácido-base para evaluar los diferentes grupos superficiales disponibles. Se estudió la adsorción en función del tiempo a pH=3; 6 y 10 en una solución acuosa de NaCl 0,01M a 10; 25 y 40°C y también en solventes tales como metanol (MeOH) y acetonitrilo (MeCN). En todos los casos se observó que a los 60 minutos ya se alcanza el equilibrio. Se realizaron también isotermas de adsorción en un rango de concentraciones iniciales 0,5 mM- 2mM a pH=3, 6, 10. La cantidad máxima adsorbida en el intervalo de trabajo fue de 2 mmol/g, 0,9 mmol/g, y 0,48 mmol/g respectivamente, lo cual indica que hay disminución de la cantidad máxima adsorbida a medida que aumenta el pH. También los estudios de adsorción se llevaron a cabo en MeOH donde la máxima cantidad adsorbida fue de 0,35 mmol/g. Estos estudios se llevaron a cabo con experimentos del tipo -batchl y el 2,4-D en solución se cuantificó por espectroscopía UV-VIS. Con el fin de determinar la posibilidad de reutilización del CA y también su uso en una columna de preconcentración, se realizaron estudios de adsorción a pH=3 y desorción a pH=6; 10; 12,5; MeOH y MeCN. Si bien a través de los estudios cinéticos se observó que a pHs básicos se favorece la desorción, con los solventes orgánicos (fundamentalmente MeOH), se observó un mayor porcentaje de desorción, pasando de 50% en agua con pH 10 a 75% con MeOH en el rango de concentración trabajado.

Conclusiones

- El carbón activado proveniente de cascara de maní es un buen adsorbente de 2,4D bajo pHs ácidos, teniendo valores máximos de adsorción de 2 mmol de 2,4D por gramo de CA en el intervalo de concentraciones estudiado.
- Los estudios de adsorción-desorción infieren que el uso de solventes orgánicos favorece la optimización de parámetros para una posible aplicación en columnas de preconcentración y Microextracción.



aiFQ
Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**F22 - ACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE COBALTO PARA
PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

Delgado Fermín¹, Blasche Fabio¹, Diez Alejandra¹, Gatica Cecilia¹, Alvarez Mariana¹ y Dennehy Mariana¹.

¹INQUISUR/ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, ARGENTINA
mdennehy@uns.edu.ar; alvarezm@criba.edu.ar

Introducción

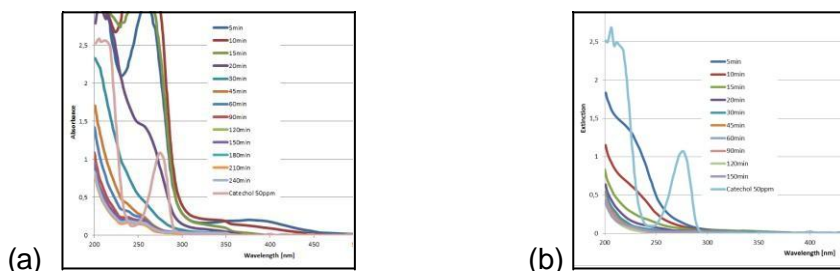
Diversos contaminantes, como polifenoles, se generan y encuentran en los efluentes de la industria vitivinícola. Con la intención de hallar un método de eliminación de los mismos de fácil aplicación, hemos estudiado la oxidación de contaminantes modelo, catecol y ácido benzoico, utilizando dos catalizadores de cobalto, Co/CeO₂ y Co/MCM-41. Se aplicaron procesos de oxidación avanzada basados en radicales sulfato, que se producen a través de la activación de aniones peroximonosulfato (PMS, HSO₅⁻), por la presencia de iones de metales de transición.

Resultados

Los catalizadores empleados fueron caracterizados por DRX y por absorción atómica para determinar el contenido metálico. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch de vidrio, a 30 °C. Como oxidante se utilizó Oxone (nombre comercial de la triple sal 2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄). La degradación del catecol y del ácido benzoico se estudió por espectroscopia UV-Visible siguiendo las bandas a $\lambda = 275$ y 227 nm, respectivamente. En una experiencia tipo, se utilizó una solución acuosa del contaminante, a la que se le agregaron simultáneamente catalizador y oxidante, a pH

= 3. Con los dos catalizadores se realizaron también ensayos control, que demostraron que no hay reacción en ausencia de oxidante y/o catalizador. En todos los casos se midió el contenido de oxidante remanente al finalizar las experiencias. La Fig. 1 muestra los perfiles de degradación obtenidos en las reacciones catalizadas con Co/CeO₂ (a) y Co/MCM-41 (b) para la degradación de catecol.

Figura 1



Conclusiones

Ambos catalizadores resultaron activos para la degradación oxidativa del catecol y del ácido benzoico. Se observó la desaparición de la banda correspondiente al catecol a los 15 min de reacción cuando se utilizó el catalizador Co/MCM-41. En el caso de Co/CeO₂ lo mismo puede observarse a los 45 minutos de reacción.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**F23 - DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE ACIDO BENZOICO MEDIANTE
PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

Fermín Delgado*, Mariana Álvarez y Mariana Dennehy

INQUISUR/ Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Argentina. *e-mail:
fermin.delgado@uns.edu.ar

Introducción

El agua de lavado utilizado en la limpieza de los equipos y las maquinarias de la industria vitivinícola produce efluentes que contienen diversos contaminantes cuyas características físicoquímicas hacen que sean recalcitrantes para los tratamientos anaerobios. Entre los diferentes procesos físicoquímicos que existen para la reducción de estos contaminantes orgánicos, los procesos de oxidación avanzada (POAs) resultan de singular interés. Estos procesos se basan en la generación de radicales de alto poder oxidante y con una gran capacidad de degradar los contaminantes. En particular, los radicales SO_4^- se producen por la activación del ion peroximonosulfato (PMS) o persulfato (PS) por vía térmica, UV, electroquímica y con iones de metales de transición.

En este trabajo se reporta la preparación de tres catalizadores con iones de metales de transición (Fe, Co y Cu) soportados por impregnación sobre un biocarbón, residuo de la pirolisis de cáscaras de semillas de girasol, y su uso como catalizadores en la degradación oxidativa de ácido benzoico

Resultados

El biocarbón se impregnó con una solución de nitrato de los iones metálicos de interés según el método propuesto en [1]. Mediante espectroscopía de absorción atómica (GBC Avanta AA) se cuantificó la carga metálica real de los catalizadores preparados, que arrojó los siguientes resultados: 1,25 %Co, 2,71 %Cu y 6,61 %Fe. Se estudió su actividad hacia la degradación de un contaminante modelo (ácido benzoico). Se realizaron sendas reacciones control en las mismas condiciones, en ausencia de catalizador, y de oxidante. Se ajustaron los parámetros óptimos de reacción (dosificación de catalizador, relación de catalizador: oxidante: contaminante). La cinética de las reacciones se siguió por espectrometría UV-Visible (Espectrofotómetro Cecil 2021) en un intervalo de longitudes de onda entre 200 y 600 nm. Se empleó Oxone® ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) como agente oxidante generador de radicales sulfato. Se realizó la determinación de Carbono Orgánico Total (COT) sobre los líquidos residuales de la reacción luego de 4 hs, con un analizador TOC-L_{CPH/CPN} (Shimadzu).

Conclusiones

La dosificación óptima se estableció en 0,045 mmol de metal y 0,17 g de Oxone®. El pH se mantuvo entre 2,9-3,1. De los tres catalizadores, el que contiene cobalto favoreció la activación del peroximonosulfato obteniéndose un espectro UV/Vis libre de las bandas características del ácido benzoico a las 4 hs de reacción. Cuando se emplea el catalizador de cobalto, los resultados de COT muestran un buen grado de mineralización del contaminante luego de la reacción de oxidación.

Referencias

[1] Hangdao Qin, Rong Xiao, Jing Chen. *Science of the Total Environment*, **2018**, 626, 1414–1420



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**F24 - COMPOSITO MAGNÉTICO DE CARBON-MONTMORILLONITA COMO
ADSORBENTE DE CONTAMINANTES EN MEDIO ACUOSO**

Zelaya Soulé M. Emilia¹, Barraqué Facundo¹, Fernández Morantes Cesar¹, Flores Manuel¹, Jaworski María A², Fernández Mariela A¹ y Montes M. Luciana³.

¹CETMIC-CONICET-CIC, Camino Centenario y 506, (1897) M. B. Gonnet, Argentina.

²CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CONICET, 47 N° 257, (1900) La Plata.

³IFLP-CONICET-UNLP. Diagonal 113 entre 63 y 64, (1900) La Plata, Argentina
emizelayasoule@cetmic.unlp.edu.ar; facundobarraque@cetmic.unlp.edu.ar

Introducción: Los materiales adsorbentes con propiedades magnéticas se encuentran en auge ya que presentan la particularidad de poder ser recuperados del medio evitando los riesgos de la manipulación directa. Los óxidos de hierro, particularmente la magnetita, pueden ser soportados en materiales con propiedades adsorbentes, como minerales arcillosos y/o carbón activado. Actualmente, se utilizan compuestos híbridos con el objetivo de mejorar las propiedades de los componentes individuales (1). El objetivo de este trabajo fue la obtención de un composito de arcilla montmorillonita con propiedades magnéticas (2) y carbón hidrotérmico (CMM), su caracterización y la posterior evaluación de la eficiencia de adsorción de contaminantes de diverso origen y propiedades, a pH 5: fungicidas (tiabendazol y metiltiofanato), colorante (rojo 4R), metal pesado (Cr^{+6}) y antibiótico (norfloxacina).

Resultados y Conclusiones: Mediante la difracción de rayos X se corroboró la presencia de fases correspondientes a montmorillonita y óxidos de hierro. La magnetización de saturación del material, determinada por magnetometría de muestra vibrante, resultó $10,0 \pm 0,5 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ y mediante espectroscopía Mössbauer se identificó a la magnetita como la fase magnética mayoritaria, con un área espectral relativa de 29%. También se evidenció la presencia de maghemita (11%) y goethita (9%). El potencial zeta del composito se mantuvo entre -30 y -40 mV en todo el rango de pH (2 a 12). Los porcentajes de adsorción resultaron 98% para tiabendazol, 2% rojo 4R, 8 % para Cr^{+6} y 36% para norfloxacina, mientras que no se registró adsorción de metiltiofanato.

Se logró sintetizar un carbón hidrotérmico soportado en una arcilla magnética, manteniendo las propiedades magnéticas de la arcilla de partida. A su vez, el compuesto híbrido presentó gran capacidad de adsorción de tiabendazol y una notable capacidad de adsorción de norfloxacina en las condiciones ensayadas. Este comportamiento podría atribuirse a que estos adsorbatos son lo que presentan un mayor carácter catiónico al pH experimental, lo cual favorecería las interacciones electrostáticas atractivas con el adsorbente.

Referencias

- 1) Diagboya, P. N. and Dikio E. D. *J. Clean. Prod.* **2018**, 180, 71-80.
- 2) Barraqué, F., et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, 466, 376-384.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F25 - ADSORCIÓN DEL FOTOSENSIBILIZADOR ROSA DE BENGALA SOBRE MONTMORILLONITA MODIFICADA

Mayer Yanet*, Waiman Carolina y Zanini Graciela

¹ INQUISUR – Departamento de Química. Universidad Nacional del Sur. Av. Alem
1253. Bahía Blanca, Argentina

*yanetmayer@hotmail.com

Introducción El Rosa de Bengala RB es un colorante aniónico muy utilizado en procesos de fotooxidación sensibilizada para eliminar contaminantes orgánicos. Este fotosensibilizador actúa absorbiendo radiación lumínica y generando especies reactivas de oxígeno (ROS) las cuales son las encargadas de degradar contaminantes. Dado que el RB es muy soluble en agua, es necesario soportarlo en algún material que permita su remoción del medio acuoso sin que pierda sus propiedades fotoquímicas. Una alternativa para ello es su adsorción sobre un sólido inorgánico. La arcilla montmorillonita (MMT) es un mineral abundante, económicamente accesible y no tóxico pero posee una carga estructural negativa que dificulta la adsorción del colorante. Sin embargo, la modificación superficial de las MMT puede solucionar este inconveniente ya que dan lugar a la presencia de nuevos sitios con otro tipo de reactividad. Una modificación muy utilizada en la actualidad es la funcionalización con aminopropiltriétoxosilano (APTES) que le confiere además de un entorno orgánico grupos aminos terminales. El objetivo de este trabajo es modificar la superficie de la MMT funcionalizándola con APTES (MMT-APTES) para su posterior utilización en la adsorción del colorante RB.

Resultados La modificación de la MMT se realizó siguiendo la metodología de Su et al.¹. Se utilizó APTES como funcionalizante, etanol como solvente y se dejó reaccionar a 80°C durante 10 horas bajo agitación continua. Una vez sintetizada la MMT-APTES se procedió a su posterior caracterización por DRX, FTIR, análisis elemental y potencial zeta (ζ). Los estudios de adsorción se realizaron mediante técnicas en -batch a pH 4 y 6 y a 25°C durante 24 horas. En ambas isothermas se trabajó en un intervalo de concentraciones iniciales de 4,5 a 35 μM . Las cantidades máximas adsorbidas son de 24,3 y 8,49 $\mu\text{mol/g}$ para pH 4 y 6 respectivamente. Los sólidos remanentes de la adsorción a pH 4 luego de ser lavados se caracterizaron por espectroscopía FTIR y por medidas de potencial zeta (ζ). Es importante puntualizar que no se observó desorción cuantificable de RB en los sucesivos lavados. Además, los espectros infrarrojos muestran algunas bandas características del colorante y la movilidad electroforética registró un cambio en la carga superficial de la MMT-APTES.

Conclusiones Se puede concluir que la modificación de la MMT utilizando APTES aumenta la capacidad de la arcilla para adsorber colorantes aniónicos como el RB. También modifica sus propiedades coloidales ya que sedimenta casi por completo en suspensión con agua en comparación a una suspensión con MMT sin modificar.

Referencias

- 1) Su L., Tao Q., He H., Zhu J., Yuan P., Zhu R., *J. Colloid Interf Sci*, Vol. 391, 16–20, 2013.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F26 - NUEVAS SUPERFICIES FUNCIONALIZADAS CON DERIVADOS PTERÍNICOS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Urrutia María Noel¹, Sosa María José¹, Cánneva Antonela², Vignoni Mariana¹,
Calvo Alejandra², Schilardi Patricia¹, Thomas Andrés H.¹

¹INIFTA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata-CONICET, Argentina.

²CONICET, YPF TECNOLOGÍA S. A. (Y-TEC), Av. del Petróleo s/n, Entre 129 y 143, Berisso, Buenos Aires 1925, Argentina.

E-mail: athomas@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

Las pterinas son compuestos fotosensibilizadores (FS) que bajo irradiación UV-A generan especies reactivas de oxígeno (ERO) capaces de fotoinducir la oxidación de numerosas biomoléculas tales como ADN, proteínas y fosfolípidos.¹ Asimismo, se ha demostrado la capacidad de estos compuestos para fotoinactivar bacterias patógenas, tanto planctónicas como formando biofilms.² Por otro lado, el empleo de FS inmovilizados presenta numerosas ventajas para su uso en Inactivación fotodinámica (IFD), tales como la posibilidad de ser reutilizado, facilidad de eliminación al finalizar el tratamiento y mayor fotoestabilidad³ El objetivo de este trabajo fue diseñar una ruta sintética que permita unir de manera eficiente moléculas de FS a la superficie seleccionada.

Resultados

Se utilizaron sustratos de Si(100) como superficie modelo para formar una capa molecular de 11-bromoundeciltriclorosilano (BUTS). Para ello, se sumergieron los sustratos en una solución 15 mM de BUTS en *n*-hexano, 24 h a temperatura ambiente. Luego, se realizó la sustitución nucleofílica bimolecular (SN2) del bromo terminal de BUTS por Pterina (Ptr). La síntesis se desarrolló empleando Ptr (15 mM) y K₂CO₃ (15 mM) en *N,N*-dimetilacetamida a 70°C durante 24 h. La caracterización se realizó mediante XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), evaluando los cambios en la composición química superficial. Las superficies modificadas con BUTS presentaron las señales características de Br (~71, ~184 y ~258 eV para los estados electrónicos 3d, 3p y 3s respectivamente) confirmando una adecuada funcionalización. Los picos de Br desaparecieron casi completamente luego de la reacción con Ptr, apareciendo una señal de N a ~400 eV, lo que confirmó la unión química de la Ptr con el BUTS.

Conclusiones

La inmovilización de FS abre la oportunidad de explorar novedosas aplicaciones de la IFD. Las actividades desarrolladas permitieron funcionalizar la superficie con un derivado de Ptr con alta capacidad para generar ERO.⁴ Esta superficie emerge como potencial plataforma para la IFD.

Referencias

- 1) Oliveros, E., Dántola, M.L., Vignoni, M., Thomas, A.H., Lorente, C., *Pure Appl. Chem*, **2011**, 83, 801-811.
- 2) Miñán, A., Lorente, C., Ipiña, A., Thomas, A.H., de Mele, M.F.L., P.L. Schilardi, P.L., *Biofouling*, **2015**, 31, 459-468.
- 3) Spagnul, C., Turner, L.C., Boyle, R.W., *J Photochem Photobiol B*. **2015**, 150, 11-30.
- 4) Vignoni, M., Walalawela, N., Bonesi, S.M., Greer, A., Thomas, A.H., *Mol Pharmaceutics*. **2018**, 15, 798-807.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F27 - PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$ EVALUADAS EN LA OXIDACIÓN DE CO USANDO UN MICRORREACTOR

Cabello Ana Paula¹, Ulla María Alicia¹, Zamaro Juan Manuel^{1*}.

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ-UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina.

*zamaro@fiq.unl.edu.ar

Introducción. Los óxidos de cobre (CuO_x) tienen actividad catalítica en numerosas reacciones de oxidación y en los últimos años ha crecido su interés, debido al menor costo respecto de otras formulaciones basadas en metales nobles. Además, el desempeño catalítico de éstos puede maximizarse si se disponen en la superficie de microrreactores y también con el agregado de promotores. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es sintetizar nanoestructuras de CuO_x sobre la superficie de láminas de cobre microplegadas para modificarlas luego con nanopartículas (Nps) de CeO_2 y evaluar su desempeño en la oxidación de CO.

Resultados. Se sintetizaron nanoestructuras de CuO_x en micro-canales de cobre por tratamiento térmico (500 °C, 8 h). Las películas mostraron un desarrollo de nanoagujas de CuO_x (11 μm de longitud y 330 nm de ancho) que cubrieron de manera densa y uniforme toda la superficie de los microcanales (Fig. 1a). Luego, se impregnaron con una suspensión coloidal de Nps de CeO_2 mediante dip-coating y se calcinaron en aire (400° C, 1 h). Se observó que las nanoagujas de CuO_x fueron cubiertas por una delgada capa de ceria, que quedaron ancladas en toda la superficie (Fig. 1b). Las películas de CuO_x presentaron buen desempeño catalítico en la oxidación de CO, ($T^{50}=192$ °C), el cual fue notablemente mejorado en las películas dopadas (Fig. 2) de $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$ ($T^{50}=122$ °C; $T^{50}=108$ °C. Además, el microrreactor conformado con la fase inversa $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$ no mostró desactivación durante 25 h.

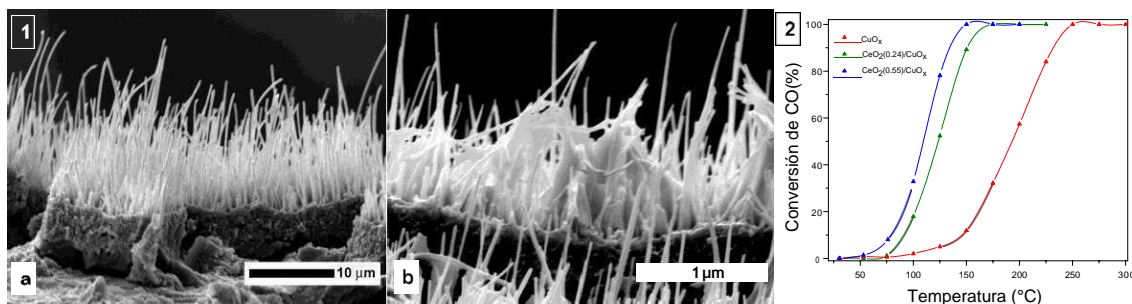


Fig.1: a) Nanoestructuras de CuO_x ; b) Nanoestructuras de $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$.

Fig.2: Actividad catalítica CuO_x (línea roja); $\text{CeO}_2(0.24)/\text{CuO}_x$ (línea verde); $\text{CeO}_2(0.55)/\text{CuO}_x$ (línea azul).

Conclusiones. Se obtuvieron películas nanoestructuradas de $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$ en microcanales de cobre. Los recubrimientos mostraron alta adherencia y buen desempeño catalítico, observándose un notable efecto promotor de las Nps de ceria y exhibiendo además elevada estabilidad en altos niveles de conversión durante 25 h de reacción. Los microrreactores de $\text{CeO}_2/\text{CuO}_x$ obtenidos representan una alternativa simple y de bajo costo con buen desempeño en la oxidación de CO.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F28 - ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE LA INFLUENCIA DEL ESTADO REDOX SOBRE LAS INTERACCIONES DE SUSTANCIAS HÚMICAS CON H⁺ Y METALES

dos Reis Copello Federico¹, Lizarraga Leonardo², Orsetti Silvia³, Molina Fernando V.¹

¹INQUIMAE - Fac. de Cs. Exactas y Naturales, UBA. C. Universitaria, Pab. II, CABA

²CIBION-CONICET, Polo Científico Tecnológico, CABA

³Institut für Geowissenschaften, Eberhard-Karls Universität Tübingen, Germany

fdreis@qi.fcen.uba.ar

Introducción. Las sustancias húmicas (SH) son componentes de la materia orgánica natural, relevantes en muchos problemas ambientales. Entre sus propiedades se cuentan la disociación de grupos ácidos y la interacción con metales traza. Además, debido a que presentan diversos grupos insaturados como quinonas poseen propiedades redox que hasta el presente han sido relativamente poco estudiadas⁽¹⁻³⁾. Se investigó la respuesta en espectros UV-visible y en matrices excitación-emisión de fluorescencia (EEM), que aportan información sobre la interacción SH-metal^(4,5). Aquí se presentan resultados comparando la respuesta de SH naturales y reducidas frente a interacciones ácido-base y con cationes Pb²⁺. Para reducir las sustancias húmicas se utilizó reducción electroquímica directa (DER).

Resultados. Se utilizó el método PARAFAC para analizar las matrices EEM y cuantificar la concentración de fluoróforos presentes tanto en el caso natural como en el reducido a distintas concentraciones de Pb(II); se observa reducción de la intensidad emitida, mayor para la SH nativa. También se observó un aumento en la absorbancia diferencial en el UV conforme aumenta la concentración de Pb(II). A su vez, se obtuvieron parámetros del modelo NICA-Donnan a partir de titulaciones potenciométricas observándose un incremento en la concentración de grupos de tipo fenólicos, que puede deberse a la reducción de grupos quinona a hidroquinona.

Conclusiones. El estudio de las SH tanto en su estado nativo como reducido mediante caracterizaciones espectroscópicas y titulaciones potenciométricas aporta conocimiento en cuanto a grupos funcionales de su estructura y propiedades de enlace de relevancia.

Referencias

- 1) Aeschbacher, M.; Sander, M.; Schwarzenbach, R.P. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 87-93.
- 2) Maurer, F.; Christl, I.; Hoffmann, M.; Kretzschmar, R. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 8808-8816
- 3) Maurer, F.; Christl, I.; Fulda, B.; Voegelin, A.; Kretzschmar, R. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 10912-10921.
- 4) Orsetti, S.; Marco Brown, J.L., Andrade, E.M., Molina, F.V. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 8325-8333.
- 5) Murphy, K. R.; Timko, S. A.; Gonsior, M.; Powers, L. C.; Wunsch, U. J.; Stedmon, C. A. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, 52, 11243-11250.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F29 - ESTUDIO DE PROCESOS ELECTROCATALÍTICOS SOBRE SUPERFICIES DE Pt MODIFICADAS CON Au: ELECTROOXIDACIÓN DE ACIDO FÓRMICO

Minudri Daniela, Fungo Florencia, Marzari Gabriela Palacios Rodrigo y Planes Gabriel.

Departamento de Química, Universidad Nacional de Rio Cuarto, CP 5800, Argentina

dminudri@exa.unrc.edu.ar

Introducción

El uso de celdas de combustible es una alternativa prometedora en la búsqueda nuevas fuentes de energía. Como combustible líquido, el ácido fórmico es apropiado debido a su alto potencial termodinámico de celda y a la elevada fuerza electromotriz calculada a partir de la energía libre de Gibbs. Sin embargo, la oxidación de ácido fórmico en superficies de Pt puro produce envenenamiento de la misma por CO adsorbido (CO_{ad}). Una de las superficies catalíticas más interesantes está formada por una combinación de Pt (activo) y Au (inactivo). En este trabajo, estudiamos la adsorción y difusión de CO y H_2CO_2 en la superficie del electrodo como uno de los posibles pasos limitantes durante la oxidación de adsorbatos en electrodos de Pt y Pt / Au. Con este fin, utilizamos un método que implica la deposición espontánea de oro en el electrodo de Pt [1].

Resultados

Los resultados obtenidos de la oxidación de los adsorbatos (originados por CO) muestran una fuerte dependencia con el tiempo transcurrido entre su adsorción y su eliminación para el caso de superficies de Pt/Au, pero se muestra independiente para Pt. En cambio, cuando se utiliza H_2CO_2 para producir los adsorbatos, ambas superficies muestran una fuerte dependencia temporal. Para analizar los procesos que ocurren en la superficie se realizaron oxidaciones de ácido fórmico 0,1M (Figura 1) y 0,01M variando el tiempo de espera (de 3 segundos a 12 minutos). Si se comparan los resultados obtenidos para superficies con/sin Au se desprende que el mismo no afecta significativamente la cinética de adsorción, pero que influye notoriamente en su eliminación.

Conclusiones

Los experimentos realizados para los electrodos de Pt / Au son consistentes con un mecanismo en el que el CO se absorbe inicialmente en los sitios activos y luego se aleja por difusión superficial, y demuestran que el Au actúa como una barrera, dificultando la difusión en la superficie desde / hacia los sitios activos.

Referencias

- 1) P.S. Cappellari, G. García, J. Florez-Montaña, C.A. Barbero, E. Pastor, G.A. Planes, *J. Power Sources*, **2015**, 296, 290-297.

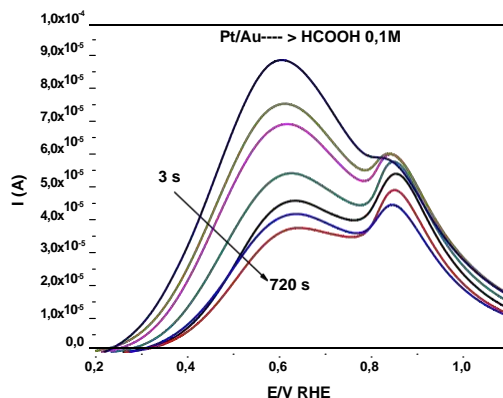


Fig. 1: Efecto del tiempo de espera en la voltamperometría cíclica para la oxidación de H_2CO_2 sobre Pt/Au

F30 - ESCALADO DE LA PREPARACIÓN DE PAPELES CERÁMICOS CATALÍTICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE HOLLÍN DIÉSEL.

Sacco Nicolás, Banús Ezequiel y Bortolozzi Juan Pablo.
INCAPE – FIQ (UNL-CONICET). Santiago del Estero 2829, Santa Fe, Argentina
nsacco@fiq.unl.edu.ar

Introducción. Los escapes de vehículos diésel son una de las principales fuentes de emisión de material particulado (hollín), perjudicial para la salud humana y medioambiente. Los niveles más bajos de partículas se han alcanzado universalmente a través del uso de filtros de partículas diésel. En este trabajo se pretende escalar la preparación de catalizadores basados en óxidos de cerio y cobalto impregnados con un novedoso método [2] para estudiar su performance catalítica en la reacción de combustión de hollín diésel y evaluar su aplicación como filtros de partículas diésel en un banco de pruebas.

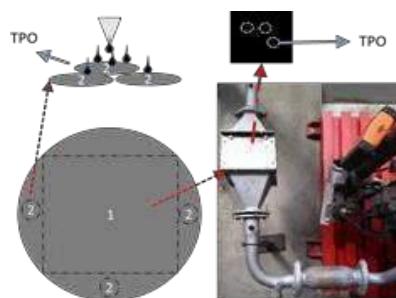


Figura 1. Esquema de corte de papel para evaluación catalítica.

Experimental. Se prepararon papeles de 16 cm de diámetro y luego se cortaron como se indica en la Figura 1 para evaluarlos catalíticamente por Oxidación a temperatura programada (TPO).

Además se hicieron ensayos de tracción para evaluar el efecto de la cantidad de ligante (CeO_2) en las propiedades mecánicas de los papeles cerámicos y caracterización por DRX para dilucidar las fases cristalinas presentes.

Resultados. Se observó que el uso de solventes de menor tensión superficial mejoró la performance catalítica, debido a la mejor distribución del material catalítico [2] y la aparición de un pico (340°C) al evaluar los papeles del banco de pruebas que podría deberse a hidrocarburos adsorbidos.

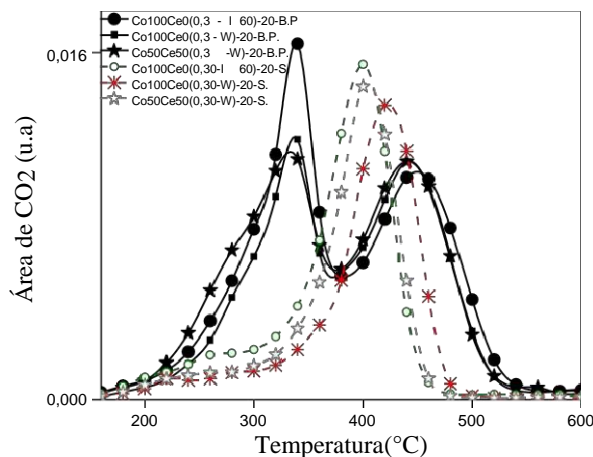


Figura 2. Curvas de conversión de hollín de papeles cerámicos catalíticos.

Conclusiones. Los catalizadores preparados resultaron activos y estables en la reacción de interés y presentaron buenas propiedades de filtración en las evaluaciones del banco de pruebas montado en la Escuela Industrial Superior. Se pretende como actividades futuras hacer ensayos de autoregeneración de los catalizadores.

Referencias bibliográficas relevantes

- 1) Y.O. Khaniabadi, et al. *Clin. Epidemiol. Glob. Heal.*, **2018**, 0–1.
- 2) *ACS Omega*, **2018**, 3, 18334-18342



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F31 - ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA TIPO SOD DE COMPLEJOS DE Cu_2 y Cu-Zn ENCAPSULADOS EN LAS SÍLICAS MESOPOROSAS SBA-15 Y MCM-41.

Patriarca Matías, Signorella Sandra y Daier Verónica.

Instituto de Química Rosario, CONICET. Suipacha 570, 2000, Rosario, Argentina
Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario.
Suipacha 531, 2000, Rosario, Argentina
patriarca@iquir-conicet.gov.ar

Introducción: Las sílicas mesoporosas (SMPs) son materiales que contienen poros de tamaño entre 2-50 nm, llamados mesoporos, y son útiles como soportes sólidos para catálisis, transporte de drogas, sistemas de intercambio iónico, entre otras. El uso de SMPs como soporte de complejos bioinorgánicos resulta de gran interés porque proporcionan ventajas como: mayor superficie de contacto; parámetros geométricos controlables y mayor estabilidad química y mecánica

Trabajos previos del grupo han demostrado que la adsorción de complejos miméticos de la enzima superóxido dismutasa (SOD), en la sílica mesoporosa SBA-15, ha mejorado la actividad catalítica respecto al complejo libre¹. En este trabajo se sintetizó y caracterizó la sílica mesoporosa MCM-41; a la que se inmovilizaron complejos miméticos de SOD, con el propósito de estudiar su actividad catalítica y comparar con respecto a la familia de SBA-15.

Resultados y Conclusiones: Los complejos que se utilizaron imitan el sitio activo de la enzima SOD; son dinucleares de Cu_2 y CuZn y fueron sintetizados y caracterizados previamente². Los complejos unidos a la sílica se caracterizaron por diversas técnicas: SEM, TEM, para observar la morfología de los materiales; Adsorción-Desorción de N_2 para obtener características texturales de los materiales; TGA para estudiar la estabilidad térmica. También se realizaron espectros de EPR, XANES, UV-Vis, IR y por último se evaluó la actividad catalítica del tipo SOD con un método indirecto de fotorreducción del NBT como indicador. Se obtuvo un tamaño de poro entre 0–3 nm para la familia de MCM-41, el cual es un tamaño más pequeño comparándolo con los poros del SBA-15 que se encuentra en un rango de entre 6-9 nm. Por espectroscopia EPR y XANES se verifica que se produce una mayor distorsión en el sitio metálico, debida a la inmovilización en las SMP, esto le confiere mayor actividad catalítica tipo SOD. El hecho de contener la MCM-41 mesoporos más pequeños que SBA-15 le aporta mayor rigidez al centro metálico de manera que queda aun más retenido y rígido en el poro, aumentando su actividad.

Además, concluimos que la adsorción de los complejos a las SMP mejoran la actividad con respecto a los complejos libres con constantes catalíticas de un orden superior. Esto es alentador y hace que esta estrategia de trabajo sea muy promisoría para el diseño de posibles agentes terapéuticos y/o catalizadores que aprovechen las ventajas de trabajar con este tipo de materiales mesoporosos.

Referencias:

- 1) Patriarca, M., Daier, V., Camí, G., Pellegrini, N., Riviere, E., Hureau, C., Signorella, S., Microporous and Mesoporous Materials, **2019**, 279,133-141.
- 2) V. A. Daier, E. Rivière, S. Mallet-Ladeira, D. M. Moreno, C. Hureau, S.R. Signorella. J. Inorg. Biochem. **2016**, 163, 162-175



F32 - ADSORCIÓN ELECTROSTÁTICA DE PROTEÍNAS: REGULACIÓN DE CARGA VERSUS PARCHES DE CARGA

F. M. Boubeta¹, G.. J. A. A. Soler-Illia^{1,3}, M. Tagliacruzchi¹.

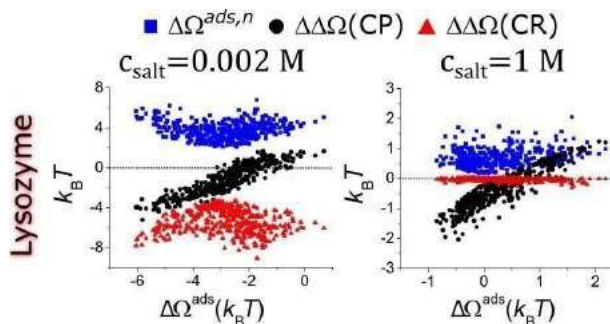
¹ INQUIMAE, y DQIAQF Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

³ Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín, San Martín. Correspondencia: fboubeta@qi.fcen.uba.ar

Introducción: La adsorción de proteínas a superficies cargadas es un área de continuo desarrollo para numerosas aplicaciones tecnológicas. Se han postulado dos mecanismos que gobiernan el proceso de adsorción electrostática: i- Regulación de carga (CR). ii- Parches de carga (CP), pero no han sido reportados estudios en donde se analicen de manera conjunta. En este trabajo, hemos abordado desde un punto de vista teórico-estadístico, un estudio comparativo de ambos mecanismos para la adsorción de proteínas a superficies cargadas. La herramienta teórica utilizada (teoría molecular), consiste en minimizar el funcional de energía libre del sistema. Esta nueva implementación, incluye en forma detallada la estructura tridimensional de la proteína y los equilibrios ácido-base de sus aminoácidos.

Resultados: Se estudiaron las contribuciones a las energías libres de adsorción ($\Delta\Omega^{ads}$) de los mecanismos de CR y CP ($\Delta\Delta\Omega(CP)$ y $\Delta\Delta\Omega(CR)$), para varias proteínas y superficies cargadas (negativas y positivas). Se tomaron 400 orientaciones de cada proteína y se consideraron estados sin carga neta (punto isoeléctrico de la proteína) y estados cargados con el mismo signo de carga que la superficie.

Figura 1: energía libre de adsorción ($\Delta\Omega^{ads}$) versus contribuciones de parches ($\Delta\Delta\Omega(CP)$, puntos negros) y de regulación de carga ($\Delta\Delta\Omega(CR)$, puntos rojos), para las 400 rotaciones de la proteína consideradas. En azul se muestra la contribución asociada al desplazamiento de iones de la superficie $\Delta\Delta\Omega^{ads,n}$



La figura 1, muestra los resultados obtenidos para las contribuciones de CP y CR para Lisozima en su punto isoeléctrico. Los resultados muestran que para fuerzas iónicas bajas, CR y CP contribuyen significativamente, mientras que para fuerzas iónicas altas CR disminuye y la adsorción está determinada por la magnitud de CR. Estos resultados fueron observados para todas las proteínas consideradas. Por otro lado, se ha observado una correlación entre las diferencias de pKa aparente (diferencia entre los pKa de los aminoácidos en la proteína en bulk y en la proteína adsorbida) y la distancia del aminoácido a la pared, otorgándole un carácter predictivo para los corrimientos de pKa conociendo la orientación de la proteína adsorbida.

Conclusiones: En el presente trabajo se presenta una nueva herramienta teórica para el estudio de la adsorción electrostática de proteínas a superficies cargadas. La presente herramienta permitió un estudio simultáneo de los mecanismos propuestos (CR y CP) para la adsorción electrostática de proteínas a superficies cargadas, que permiten interpretar los resultados experimentales para el proceso de adsorción.

Referencias: Boubeta FM, Soler-Illia GJAA, Tagliacruzchi M. Langmuir. 2018 Nov 19. doi: 10.1021/acs.langmuir.8b03411.

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019**F33 - ELECTROLISIS A TRAVÉS DE MEMBRANA PARA LA REMOCIÓN DE Mg^{2+} Y Ca^{2+} DE SALMUERAS NATURALES**

Díaz Nieto César H.^a, Palacios Noelia A.^a, Verbeeck Kristof^b, PrévotEAU Antonin^b, Rabaey Korneel^b, Flexer Victoria^a

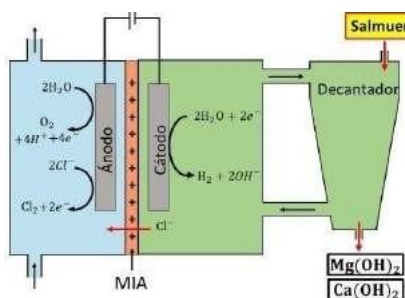
^a Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy-CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy). Av. Martijena S/N, Palpalá, 4612, Argentina.

^b Center for Microbial Ecology and Technology (CMET), Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Belgium.

cdiaznieto@cidmeju.unju.edu.ar

Introducción

El litio es, hoy en día, una materia prima esencial para las tecnologías de energía renovable y movilidad eléctrica. Las salmueras presentes en el llamado Triángulo del Litio son las fuentes de Li más abundantes y las más fáciles de explotar [1]. Las salmueras pueden ser descritas como soluciones altamente salinas (en promedio 170-330 g de sal L^{-1}) [1]. Esta contiene grandes cantidades de Na^+ (47-110 g L^{-1}), y menores cantidades de otros iones, incluyendo Li^+ (0,23-1,5 g L^{-1}), K^+ (2-24 g L^{-1}), Mg^{2+} (0,03-30,9 g L^{-1}) y Ca^{2+} (0,02-39 g L^{-1}) [1-2]. De todos los cationes presentes en la salmuera es imperativo eliminar completamente el Mg^{2+} y Ca^{2+} de las salmueras para poder obtener Li_2CO_3 de alta pureza. En este trabajo utilizamos la electrólisis a través de membrana como un método novedoso para obtener una salmuera libre de Mg^{2+} y Ca^{2+} para la subsecuente recuperación de Li.

**Resultados y Conclusiones**

La metodología propuesta se basa en la electromigración combinada con decantación.

Se emplea una celda electroquímica de dos compartimentos acoplados a un decantador lateral (Fig. 1). Se adicionó salmuera natural en el compartimento catódico y, 0,5 M de solución reguladora de fosfato, pH 10, en el compartimento anódico. Los experimentos se realizaron en modo

Batch a densidad de corriente constante (27 a 350 $A m^{-2}$). En el compartimento catódico la electrólisis del agua genera grupos hidroxilo in situ produciendo la precipitación de $Mg(OH)_2$ $Ca(OH)_2$. El Mg^{2+} inicia la precipitación a pH 8,45, y su concentración disminuye un 99,99% del contenido original a pH 10,4; mientras que Ca^{2+} inicia la precipitación a pH 12, y su concentración disminuye un 99,99% del contenido original a pH 13,5. A una densidad de corriente de 223 $A m^{-2}$, para 1 L de salmuera conteniendo 3090 mg de L^{-1} de Mg^{2+} y 685 mg L^{-1} de Ca^{2+} se necesitó aprox 5 horas y 62 kWh m^{-3} para la remoción de ambos cationes. La concentración de Li^+ en la salmuera no se vio afectada. La reproducibilidad y repetibilidad fueron del 5 y 6%, respectivamente. Los valores obtenidos permiten decir que el método propuesto es robusto.

Referencias

- 1) Flexer, V., Baspineiro, C.F., Galli, C.I., Sci. Total Environ., **2018**, 639, 1188- 1204.
- 2) An, J.W., Kang, D.J., Tran, K.T., Kim, M.J., Lim, T., Tran, T., Hydrometallurgy, **2012**, 117-118(Supplement C), 64-70.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

F34 - CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE Co^{2+} SOBRE MAGNETITA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Altieri Tamara A.¹, García Rodenas Luis A.¹ y Chocrón Mauricio¹.

1 Gerencia Química, CAC, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina.
tamaraaltieri@cnea.gov.ar

Motivación

En los reactores nucleares de tipo PWR el ^{60}Co se libera al refrigerante en forma de Co^{2+} soluble debido a la corrosión de los materiales estructurales. Allí se adsorbe sobre la superficie de los productos de corrosión, en general óxidos metálicos tipo espinela como la magnetita, aumentando los campos de radiación externos al núcleo. Con el objetivo de caracterizar dicho proceso, se realizaron cinéticas de adsorción de Co^{2+} sobre magnetita en función de la temperatura y se calculó la energía de activación correspondiente.

Resultados

Se prepararon una serie de suspensiones donde la concentración de magnetita fue $4,5 \text{ g L}^{-1}$ y la concentración inicial de Co^{2+} fue 4 ppm constante en toda la serie. Las temperaturas de trabajo fueron 40, 60 y 80 °C. La fuerza iónica se fijó en 0,1 M con KNO_3 y el pH en 7,0. El tiempo de equilibrio fue de 100 minutos. Se utilizó una celda de reacción termostatazada a la temperatura deseada.

A diferentes tiempos, se tomó 1 mL de la suspensión, se filtró y la cuantificación de Co^{2+} se realizó por ICP-OES. Mediante un modelo cinético de segundo orden se determinaron las constantes k_a de velocidad de adsorción, q_e la máxima cantidad de Co^{2+} adsorbido en el equilibrio y la velocidad inicial v_o (Tabla 1).

Tabla 1: Parámetros cinéticos k_a , q_e , v_o y coeficientes de correlación R^2 del modelo a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	k_a ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	v_o ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2
40	1,6641	0,4267	0,3030	0,9994
60	4,8179	0,6212	1,8592	0,9991
80	10,1761	0,7470	5,6784	0,9995

A partir de las constantes de velocidad k_a para cada temperatura, se determinó gráficamente el valor de la energía de activación.

Conclusiones

Se observó un aumento de la adsorción de Co^{2+} sobre la superficie de la magnetita con el incremento de la temperatura. El valor de la energía de activación obtenido fue $41,71 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Referencias

- H. Tamura, E. Matijević y L. Meites, *J. Colloid. Interface Sci.*, **92**, 303-314(1983).
- D. T. Harvey y R.W. Linton, *Colloids and Surfaces*, **11**, 81-96 (1984).
- M. Liu, Ch. Chen, J. Hu, X. Wu y X. Wang, *J. Phys. Chem.*, **115**. 25234-25240(2011).
- J. Korb y B. Stellwag, *Nuclear Energy*, **36**, 377-383 (1997).

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019**G1- ELECTROLISIS A TRAVÉS DE MEMBRANA PARA LA REMOCIÓN DE Mg^{2+} Y Ca^{2+} DE SALMUERAS NATURALES**Díaz Nieto César H.^a, Palacios Noelia A.^a, Verbeeck Kristof^b, PrévotEAU Antonin^b, Rabaey Korneel^b, Flexer Victoria^a^a Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy-CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy). Av. Martijena S/N, Palpalá, 4612, Argentina.^b Center for Microbial Ecology and Technology (CMET), Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Belgium.cdiaznieto@cidmeju.unju.edu.ar**Introducción**

El litio es, hoy en día, una materia prima esencial para las tecnologías de energía renovable y movilidad eléctrica. Las salmueras presentes en el llamado Triángulo del Litio son las fuentes de Li más abundantes y las más fáciles de explotar [1]. Las salmueras pueden ser descritas como soluciones altamente salinas (en promedio 170-330 g de sal L^{-1}) [1]. Esta contiene grandes cantidades de Na^+ (47-110 g L^{-1}), y menores cantidades de otros iones, incluyendo Li^+ (0,23-1,5 g L^{-1}), K^+ (2-24 g L^{-1}), Mg^{2+} (0,03-30,9 g L^{-1}) y Ca^{2+} (0,02-39 g L^{-1}) [1-2]. De todos los cationes presentes en la salmuera es imperativo eliminar completamente el Mg^{2+} y Ca^{2+} de las salmueras para poder obtener Li_2CO_3 de alta pureza. En este trabajo utilizamos la electrólisis a través de membrana como un método novedoso para obtener una salmuera libre de Mg^{2+} y Ca^{2+} para la subsecuente recuperación de Li.

Resultados y Conclusiones

La metodología propuesta se basa en la electromigración combinada con decantación.

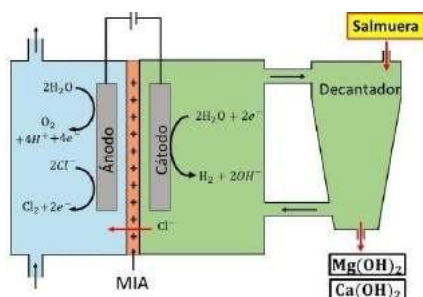


Figura 1

Se emplea una celda electroquímica de dos compartimentos acoplados a un decantador lateral (Fig. 1). Se adicionó salmuera natural en el compartimento catódico y, 0,5 M de solución reguladora de fosfato, pH 10, en el compartimento anódico. Los experimentos se realizaron en modo Batch a densidad de corriente constante (27 a 350 $A m^{-2}$). En el compartimento catódico la electrólisis del agua genera grupos hidroxilo in situ produciendo la precipitación de $Mg(OH)_2$ y $Ca(OH)_2$. El Mg^{2+} inicia la precipitación a pH 8,45,

y su concentración disminuye un 99,99% del contenido original a pH 10,4; mientras que Ca^{2+} inicia la precipitación a pH 12, y su concentración disminuye un 99,99% del contenido original a pH 13,5. A una densidad de corriente de 223 $A m^{-2}$, para 1 L de salmuera conteniendo 3090 $mg L^{-1}$ de Mg^{2+} y 685 $mg L^{-1}$ de Ca^{2+} se necesitó aprox. 5 horas y 62 $kWh m^{-3}$ para la remoción de ambos cationes. La concentración de Li^+ en la salmuera no se vio afectada.

La reproducibilidad y repetibilidad fueron del 5 y 6%, respectivamente. Los valores obtenidos permiten decir que el método propuesto es robusto.

Referencias

- 1) Flexer, V., Baspineiro, C.F., Galli, C.I., Sci. Total Environ., **2018**, 639, 1188- 1204.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G3 - ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO SOBRE ELECTRODOS DE PALADIO EN MEDIO ALCALINO

Montero María de los Angeles¹, Gennero de Chialvo María Rosa, Chialvo Abel César.

Instituto de Química Aplicada del Litoral – Santiago del Estero 2829 - Santa Fe (3000)
¹mmontero@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*) ha recibido especial atención en los últimos años debido a su empleo en ánodos de celdas de combustible tipo PEM. En el caso de electrodos de paladio, propuesto como sustituto del platino, presenta a diferencia de éste una fuerte capacidad de absorción de hidrógeno (H_{ab}) en la matriz metálica. En este trabajo se estudia cómo el proceso de absorción afecta el mecanismo de reacción.

Resultados

El electrodo de trabajo fue preparado por sputtering de paladio sobre un sustrato de oro en atmósfera de argón. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en celdas de tres electrodos en medio NaOH 0.1M, usándose un electrodo de referencia de hidrógeno en el mismo medio y un alambre de paladio de gran área como contraelectrodo. Los estudios cinéticos se llevaron a cabo en solución saturada de H_2 , a través de la aplicación de un programa de potencial (η) y la adquisición de la respuesta en corriente (j) en condiciones de estado estacionario empleando un electrodo de disco rotante. Las dependencias corriente - potencial obtenidas, ilustradas en la Fig. 1 presentan una conducta inesperada, marcadamente diferente a los restantes metales nobles, descritos por el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel (VHT). Se observa para potenciales menores a 0.2 V que la corriente disminuye cuando la velocidad de rotación ω aumenta, mientras que a potenciales mayores el comportamiento es el esperado para la *hor*. Estas conductas fueron interpretadas mediante una variante del mecanismo de VHT, donde la contribución de la etapa de Tafel es reemplazada por la absorción directa del hidrógeno molecular con formación de H_{ab} , el que define el cubrimiento superficial de hidrógeno H_{ad} . De esta manera se pudo describir la dependencia $j - \eta$ observada y evaluar los parámetros cinéticos involucrados. La Fig. 1 ilustra con líneas continuas las dependencias teóricas a las diferentes velocidades de rotación, que muestran una excelente concordancia con los puntos obtenidos experimentalmente.

Conclusiones

La *hor* sobre paladio en medio alcalino presenta una elevada barrera de energía frente a la etapa de Tafel, por lo que la formación del intermediario de reacción se verifica a través de la absorción disociativa del hidrógeno.

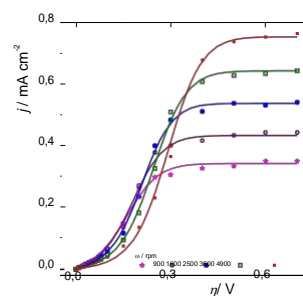


Figura 1



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G4 - EVALUACION DE LA RESPUESTA ELECTROCATALITICA DE NANOESTRUCTURAS METALICAS CON ORIENTACION SUPERFICIAL PREFERENCIAL.

Montero María de los Angeles¹ y Veloteri Eugenia.

Instituto de Química Aplicada del Litoral – Santiago del Estero 2829 - Santa Fe (3000)

¹ mmontero@fiq.unl.edu.ar

Introducción

Las reacciones comprometidas en el funcionamiento de las celdas de combustible involucran intermediarios de reacción adsorbidos. Este hecho determina que la estructura superficial del electrodo juegue un rol central en su desempeño como catalizador y la presencia de escalones, defectos y bordes favorecerá la adsorción de los intermediarios y tendrá efecto en la velocidad de reacción. En este último punto se enfoca el presente trabajo, que se propone evaluar el comportamiento electrocatalítico de nanopartículas altamente facetadas soportadas sobre un sustrato conductor inerte frente a la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*).

Resultados

Los electrodos fueron obtenidos por la técnica propuesta por N. Tian et al. [1,2]. La misma consiste en la aplicación de un pulso de nucleación, de manera de generar núcleos metálicos, seguido de la aplicación de un programa de potencial de onda cuadrada para lograr el crecimiento preferencial de las partículas a partir de los núcleos formados. Los depósitos fueron caracterizados mediante voltametría cíclica en medio ácido en celda de tres electrodos. El área activa del electrodo se determinó mediante adsorción/stripping de monóxido de carbono (CO). La morfología superficial de los depósitos fue caracterizada empleando un microscopio de mesada SEM Phenom World. La actividad electrocatalítica de los electrodos fue evaluada a través de la dependencia corriente –potencial obtenida en solución H₂SO₄ 0,5 M saturada con H₂ en condiciones estado estacionario. A partir del formalismo teórico que describe el mecanismo cinético de la reacción previamente desarrollado [3] se evaluaron los parámetros cinéticos elementales que caracterizan la reacción.

Conclusiones

A través de las experiencias descritas en el presente trabajo fue posible la evaluación de la actividad electrocatalítica frente a la *hor* de nanoestructuras de platino con alta orientación superficial.

Referencias

- 1) Din Y., Sun S., Tian N., Wang Z., Zhou, Z. *Science*, **2017**, 316732.
- 2) Chen D.J, Huang Z.Z., Sun S., Tian N., Zhou Y. *Faraday Discuss*, **2009**, 140,81.
- 3) M.R.Gennerio de Chialvo, A.C.Chialvo, *Phys Chem Chem Phys*, **2004**, 6, 400



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G5 - INMOVILIZACIÓN DE ESPECIES DE CINC EN UNA MATRIZ DE POLIPIRROL FORMADA SOBRE Ti6Al4V PARA FINES

Martínez Alejandra L.¹, Flamini, Daniel O.² y Saidman, Silvana B.³

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, 8000
contacto: alejandra.martinez@uns.edu.ar

Introducción

La aleación Ti6Al4V es utilizada en implantes dentales debido a su comportamiento pasivo en medios orales neutros. Sin embargo, se ha determinado que muchas pastas dentales y enjuagues bucales de uso comercial que contienen flúor pueden inducir la corrosión del titanio y sus aleaciones [1]. El carácter activo o pasivo de la aleación en el medio oral depende directamente de la concentración de iones fluoruro y del pH de la saliva [2]. En este trabajo se logró la inmovilización de especies de Zn sobre un recubrimiento polimérico (polipirrol (PPy)) previamente formado en la aleación Ti6Al4V. El recubrimiento obtenido ofrece protección contra la corrosión en saliva artificial de pH 4 que contiene 0.2 g/L NaF. Así mismo, se logra inhibir el crecimiento de la bacteria *Staphylococcus Aureus* la cual se encuentra frecuentemente en la mucosa oral de los pacientes que tienen implantes dentales.

Resultados

La electropolimerización de PPy se logró mediante la aplicación de un voltaje constante de 1.2 V(ECS) durante 600 s en una solución que contiene 0.5 M de salicilato de sodio (NaSa) y 0.5 M de pirrol (Py), el cual se destila previamente antes de su uso. En estas condiciones, el PPy presenta una morfología microtubular. Para modificar este recubrimiento con especies de Zn, se incorporó ZnSO₄ a la solución de polimerización en una concentración que varió entre 0.10 a 0.25 M. Se detectó la presencia de Zn en depósitos irregulares formados sobre microtubos de PPy que presentaron un cierto grado de deformación. Para evaluar la actividad antimicrobial de los recubrimientos, se utilizó la bacteria *S. Aureus* y una cepa de levadura de *C. Albicans*. Únicamente se obtuvo inhibición contra *S. Aureus* (con halos de 22 y 26 mm para 0.10 y 0.25 M Zn²⁺, respectivamente). Los ensayos de corrosión se realizaron empleando diferentes técnicas electroquímicas. El potencial de circuito abierto (PCA) se mantuvo en un valor más positivo que el de la aleación desnuda aún luego de 144 h de inmersión en la saliva artificial modificada. Las curvas de polarización mostraron que para las muestras no se observa el pico de disolución activa que presenta el electrodo sin tratar entre -0.1 y -0.5 V(ECS). Por último, se observó una disminución en la densidad de corriente de pasividad al aplicar 0.2 V.

Conclusiones

Especies de zinc fueron inmovilizadas en una matriz de polipirrol sobre Ti6Al4V en presencia de NaSa. Las pruebas antibacteriales realizadas contra la bacteria *S. Aureus* demuestran que las muestras recubiertas con PPy y modificadas con Zn poseen una buena actividad bactericida, siendo la preparada con 0.25 M Zn²⁺ la que presenta mayor capacidad antibacterial. Los recubrimientos PPy y PPy/Zn ofrecieron protección contra la corrosión del sustrato en saliva artificial modificada.

Referencias

- [1] Nakagawa, M., Dental Material Journal, Japan, 2001, 305-314.
- [2] Robin, A. and Meirelis, J., Materials and Corrosion, 2007, 173-180.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

G6 - REACCION DE ELECTROOXIDACION DE ACIDO FORMICO SOBRE Pt/Pd:
'SPILLOVER' DE CO EN LA INTERFASE BIMETALICA

Gennero de Chialvo Maria Rosa¹, Luque Gisela y Chialvo Abel.

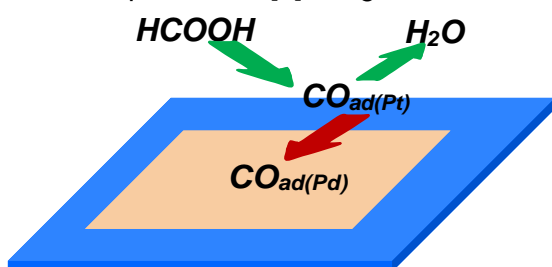
Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL), Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe
¹mchialvo@fiq.unl.edu.ar

Introducción

Es conocido que la reacción de electrooxidación de HCOOH (FAO) sobre Pt se inhibe por la formación de CO adsorbido a través de la etapa $HCOOH + S \rightarrow CO_{ad} + H_2O$, pero que ésta no ocurre en Pd a pesar de que este metal puede adsorber CO. En este contexto, resulta de interés analizar si durante la FAO sobre un electrodo bimetalico Pt/Pd el CO_{ad} formado en el Pt puede difundir al Pd mediante un proceso de 'spillover' en la interfase (ver figura).

Resultados

El electrodo bimetalico Pt/Pd consistió en un arreglo regular de microcuadrados de Pd ($100 \times 100 \mu m^2$) con una separación de 30 μm , obtenido por electrodeposición sobre Pt. Se fabricó usando la técnica de revelado por impacto de electrones asistido con máscara polimérica [1]. La geometría del electrodo permite determinar con precisión la



fracción de superficie ocupada por cada uno de los metales. Las soluciones fueron 0.5 M HCOOH + 0.5 M H₂SO₄ y 0.5 M H₂SO₄. La FAO se estudió en una celda de flujo con un programa de potencial, lo que permitió combinar en una corrida cronoamperometría, cambio de solución electrolítica y 'stripping' voltamétrico en la solución libre de HCOOH. El proceso de

difusión de CO_{ad} a través de la interfase se analizó en base a la carga de los picos voltamétricos de electrooxidación de CO_{ad} sobre el Pt (resultante de la FAO) y sobre el Pd (proveniente del 'spillover'). Se realizaron determinaciones a diferentes potenciales E_s cubriendo todo el rango de ocurrencia de la FAO ($0.2 V \leq E_s \leq 0.5 V$) durante $t = 500$ s. Los resultados obtenidos demuestran la presencia de CO_{ad} sobre el Pd proveniente del Pt. Este resultado se verificó manteniendo E_s constante y variando t , donde la carga en Pd aumenta con el tiempo.

Conclusiones

Se demostró que durante la reacción de electrooxidación de HCOOH en un electrodo bimetalico Pt/Pd se produce la difusión superficial ('spillover') del CO adsorbido desde el Pt hacia el Pd.

Referencias

- 1) Brites Helú, M.A., Fernandez, W.V., Fernández, J.L., *ChemElectroChem*, **2018**, 5, 2620-2629.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G7 - INHIBICION DE LA CORROSIÓN DE ACERO EN MEDIO ACIDO POR EXTRACTO DE *ZUCCAGNIA PUNCTATA*

Pablo Pastrana¹, Noelia Burgos¹, M. Victoria Fiori Bimbi¹, Zampini C.², Isla M. I.²,
Claudio A. Gervasi⁴ y Patricia E. Alvarez^{1,3}

¹Instituto de Física. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471. (4000) Tucumán. Argentina.

²Facultad de Ciencias Naturales e IML. Universidad Nacional de Tucumán. INBIOFIV (CONICET-UNT). San Lorenzo 1469. (4000) Tucumán. Argentina.

³INQUINOA (CONICET-UNT), Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT. Ayacucho 491, (T4000INI) Tucumán, Argentina.

⁴INIFTA (CONICET-UNLP). Suc. 4-C.C. 16. Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 y 47. (1900) La Plata, Argentina.

e-mail: palvarez@fbqf.unt.edu.ar

Introducción

Los extractos vegetales se obtienen principalmente de las hojas, tallos, cáscara y semillas de las frutas. Estos contienen mezclas de compuestos orgánicos formados con átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno, los cuales han sido informados como inhibidores ecológicos efectivos para la corrosión de metales en diferentes medios agresivos. El extracto de *Zuccagnia Punctata* obtenido principalmente de las partes aéreas de la planta usado en este trabajo, fue recolectado en Amaicha del Valle, Tucumán. El empleo de estos compuestos naturales no produce impacto negativo en el medio ambiente y además son de uso práctico, bajo costo y materiales renovables.

Resultados

Se investigó la capacidad de inhibición de la corrosión del acero al carbono en medio HCl 1M mediante estudios de pérdida de peso. Se determinó la velocidad de corrosión [R_c (mg/cm² h) = pérdida de peso / área x tiempo) para distintas concentraciones del inhibidor y distintas temperaturas. Para analizar la posible formación de nuevas especies entre el inhibidor y el metal se usaron técnicas de UV-visible y FTIR. Se analizaron comparativamente los espectros obtenidos en presencia y ausencia del extracto. La eficiencia de inhibición aumenta con la concentración del extracto y disminuye con el aumento de temperatura, alcanzando valores de 95%.

Conclusiones

De los resultados obtenidos por gravimetría y electroquímica, el extracto de *Zuccagnia Punctata* muestra ser un eficiente inhibidor de la corrosión del acero adhiriéndose en la superficie con una adsorción de tipo física. La adsorción de las especies inhibitoras es consistente con el modelo de isoterma de Langmuir.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G8 - EVALUACIÓN DE EFICIENCIA DE INHIBICION DEL PROPOLEO EN LA CORROSIÓN DE ACERO EN ACIDO CLORHIDRICO

M. Victoria Fiori Bimbi¹, Sofía Móllica¹, Mariela Gonzalez³, Claudio A. Gervasi⁴ y Patricia E. Alvarez^{1,2}

¹Instituto de Física. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471. (4000) Tucumán. Argentina

²INQUINOA (CONICET-UNT), Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT. Ayacucho 491, (T4000INI) San Miguel de Tucumán, Argentina.

³Depto de Ing.de Procesos y G.I. FACET. Universidad Nacional de Tucumán. Av. Kichner 1700. (4000) Tucumán. Argentina

⁴INIFTA (CONICET-UNLP). Suc. 4-C.C. 16. Facultad de Ingeniería, UNLP, 1 y 47. (1900) La Plata, Argentina.

e-mail: palvarez@fbqf.unt.edu.ar

Motivación

El Propóleo es una sustancia resinosa y balsámica con uso medicinal. Posee coloración y consistencia diversa. Es recogido por abejas de diversas partes de las plantas como brotes, botones florales y exudados resinosos, siendo transportado dentro de la colmena y modificado a través de sus propias enzimas.

Los extractos vegetales contienen mezclas de compuestos orgánicos. Han sido estudiados como inhibidores efectivos para la corrosión de metales en diferentes medios agresivos, debido a que no producen impacto negativo en el medio ambiente, son de uso práctico, bajo costo y por ser materiales renovables. En el presente trabajo se investigó la capacidad de inhibición de la corrosión de Propóleos recolectados en Amaicha del Valle (Tucumán).

Resultados

Se evaluó la capacidad de inhibición de la corrosión del acero al carbono en medio HCl 1M mediante estudios de pérdida de peso. Se determinó la velocidad de corrosión (R_c (mg/cm² h) = pérdida de peso / área x tiempo) para distintas concentraciones del extracto y distintas temperaturas. Se realizaron estudios con técnicas de UV-visible e IR para analizar la posible formación de nuevas especies. Además se hicieron estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización en función de la concentración del inhibidor cuyos resultados confirmaron la eficiencia de inhibición de la corrosión del 90% aproximadamente.

Conclusiones

De los resultados obtenidos por gravimetría y electroquímica, el Propóleo muestra ser un eficiente inhibidor de la corrosión del acero adhiriéndose en la superficie e impidiendo así el ataque del ácido. La velocidad de corrosión disminuye con el incremento de la concentración del inhibidor y la disminución de la temperatura. La adsorción de las especies inhibidoras es consistente con el modelo de isoterma de Langmuir.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G9 - ESTUDIO TEÓRICO DEL “SPILLOVER” EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO

Marozzi Carlos Alberto, Gennero de Chialvo María Rosa y Chialvo Abel César.

Instituto de Química Aplicada del Litoral, IQAL (UNL-CONICET), Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica, PRELINE (FIQ-UNL), Santiago del Estero 2829, Santa Fe, Argentina.

cmarozzi@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La reacción de oxidación de hidrógeno tiene mucha importancia tecnológica, debido a su uso como reacción anódica en distintos tipos de celdas de combustible, por lo cual está bajo extensa investigación. Se supone que el uso de dos metales en el ánodo (por ejemplo, nanopartículas de un cierto metal sobre un sustrato de otro metal diferente) puede conducir a una mejora de la cinética global de la reacción, originada en el fenómeno del -spilloverl del hidrógeno adsorbido ($H_{(a)}$), difundiendo superficialmente desde un metal hacia el otro. En este trabajo se ha tratado de verificar esta suposición, estudiando teóricamente la reacción sobre un electrodo de disco rotatorio, constituido por dos materiales diferentes, con un disco central de un primer material, rodeado de una corona circular de un segundo material diferente, ambos en contacto a través de la circunferencia de separación. Se plantearon las ecuaciones de transporte de masa del hidrógeno molecular ($H_{2(d)}$) en la solución electrolítica, se expresó la cinética de la reacción sobre cada material del disco rotatorio con el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel, y se incluyó el -spilloverl del $H_{(a)}$ desde un material hacia el otro, cuantificándolo por medio de su velocidad de equilibrio. El conjunto de ecuaciones resultante se resolvió numéricamente, despreciando la difusión radial del $H_{2(d)}$ en la solución electrolítica y considerando al cubrimiento superficial del $H_{(a)}$ sobre cada material como uniforme. Los parámetros del transporte de masa del $H_{2(d)}$ en la solución se mantuvieron constantes, pero se variaron en un amplio rango los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación del $H_{2(d)}$ sobre cada material y la velocidad del equilibrio del -spilloverl.

Resultados

La resolución numérica del sistema de ecuaciones permitió obtener las dependencias de estado estacionario del perfil de concentración del $H_{2(d)}$ en la solución, del cubrimiento superficial del $H_{(a)}$ y de la densidad de corriente (j) sobre cada uno de los dos materiales, y de la corriente total (I) del electrodo, con todas estas variables en función del sobrepotencial. Se encontraron resultados muy interesantes, como por ejemplo que j sobre alguno de los dos materiales puede superar el valor de la densidad de corriente límite difusional, debido al aporte de $H_{(a)}$ por el -spilloverl desde el otro material. En algunos casos, a pesar de que j cambiaba sobre cada material con la variación de la velocidad de equilibrio del -spilloverl, la I total del electrodo no se modificó. Por el contrario, hubo otros casos donde esta difusión superficial del $H_{(a)}$ desde un material hacia el otro sí contribuyó a incrementar la I total del electrodo, verificando así la influencia beneficiosa de este fenómeno en la performance de la reacción de oxidación de hidrógeno, en estos casos particulares.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G10 - PRODUCCIÓN DE HIDROGENO: CARACTERIZACIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO PARA EL PROCESO DE DESCOMPOSICIÓN DEL AGUA

Mendioroz, L.N.¹, Steinberg, P.², Kreuzer, M.P.², Soler Illia, G.J.A.A.², dos Santos Claro, P.C.³ y Viva F.A.¹

1. Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes, Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).
2. Instituto de NanoSistemas, Fundación Argentina de Nanotecnología, Campus Miguelete - Universidad Nacional de San Martín (UNSAM)
3. Gerencia de Ambiente, Biotecnología y Energías Renovables. YPF Tecnología S.A. (Y-TEC).

Dirección postal de los autores
lnmendioroz@gmail.com

La búsqueda de fuentes de energías alternativas al petróleo es un tema de gran interés en la actualidad. Entre las distintas estrategias que se encuentran disponibles actualmente, el proceso de *water splitting* [1] aprovechando la luz solar resulta particularmente interesante. La utilización de fotoelectrodos adecuados da lugar a reacciones químicas que utilizan agua como reactivo y dan como productos hidrógeno (vector energético) y oxígeno logrando así una fuente de energía limpia. En este trabajo presentamos el estudio de nanotubos de dióxido de titanio (TiO₂), caracterizando su respuesta fotoelectroquímica, como también los primeros intentos para determinar el parámetro de -solar a hidrógeno (STH por sus siglas en inglés) para determinar su eficiencia [1].

$$\text{STH} = \left[\frac{(\text{mmol H}_2/\text{s}) \times (237,000 \text{ J/mol})}{P_{\text{total}}(\text{mW}/\text{cm}^2) \times \text{Área} (\text{cm}^2)} \right]_{\text{AM 1.5G}}$$

En esta ecuación el término *mmol H₂/s* corresponde a la producción de hidrógeno en milimoles por segundo, *237,000 J/mol* es la energía libre de Gibbs de la generación de hidrógeno, *P_{total}* es la densidad de potencia de la iluminación y el *Área* es el área del electrodo expuesto a la iluminación. Estos valores se deben obtener bajo iluminación AM 1.5.

Las curvas de fotocorriente de los electrodos de TiO₂ se obtuvieron en una celda fotoelectroquímica de tres electrodos, empleando un potencióstato, una lámpara de Xenón como fuente de radiación, obteniendo respuestas del orden de los 100 μA/cm². Asimismo, se inició el acoplamiento de la celda electroquímica con un espectrómetro de masa (DEMS) para la detección del hidrógeno producido. Para la puesta a punto de este equipo se utilizaron mezclas H₂/N₂ de composición variable. La detección simultánea tanto de H₂ como de O₂ permite verificar las condiciones de *water splitting*. A partir de las curvas de fotocorriente, como así también de las primeras cuantificaciones de H₂ y O₂ se caracterizaron las nanoestructuras de TiO₂ obtenidas como fotoelectrodos para la producción de H₂.

Referencias

- 1) Chen, Z., Dinh, H, N., Miller, E., *Photoelectrochemical Water Splitting, Standards, Experimental Methods, and Protocols*. Springer, 2013.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G11 - OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS MONTMORILLONITA/POLIANILINA PARA APLICACIONES EN CELDAS DE LITIO

Gamba Martina¹, Caballero Maria Florencia², Cozzarin Melina², Amici Julia², Francia Carlotta², Bodoardo Silvia² y Visintin Arnaldo¹.

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Suc. 4, C.C. 16, La Plata (1900), Argentina.

² Department of Applied Science and Technology, DISAT, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, Torino, 10129, Italy.
martina.gamba @cetmic.unlp.edu.ar

Introducción: El reemplazo de combustibles fósiles por fuentes de energía renovables demanda el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía con alta densidad de energía y vida útil, donde se destacan las baterías de Li-S, que presentan una capacidad y energía específica teóricas de 1675 mAhg⁻¹ y 2600 WhKg⁻¹, respectivamente. En las baterías de Li-S se deben resolver aun ciertos problemas en su composición para ser viables tecnológicamente. En este trabajo, se obtuvo y caracterizó compositos montmorillonita/polianilina (MMT/PANI) para utilizarlo como película en el separador de las baterías Li-S evitando la formación de dendritas en el ánodo de Li durante el ciclado. Se obtuvieron dos compositos con diferente relación MMT/PANI mediante la polimerización química. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétricos (TG), potencial zeta y espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Se aplicó una cubierta del composito sobre el separador Celgard y se evaluó su desempeño en celdas Li vs Li (estudios de *plating & stripping*).

Resultados: Los TG permitieron establecer la relación en masa MMT/PANI en los compositos, siendo éstas 87/13 y 6/94, por lo cual a las muestras se las denominó MMT/PANI 87/13 y MMT/PANI 6/94, respectivamente. Por DRX, se pudo establecer la presencia del polímero en la zona interlamina de la arcilla, como consecuencia del intercambio de los cationes inorgánicos y sus esferas de hidratación por el monómero protonado. La aparición, en FTIR, de las bandas de absorción a número de onda >2000 cm⁻¹ y ~1240 cm⁻¹ características de la forma conductora de la PANI, permitió establecer que la forma química del polímero en los compositos es la sal de emeraldina. En la muestra MMT/PANI 6/94, además, se observó que a pH<7, el potencial zeta es positivo dando cuenta que el polímero en esta muestra se encuentra también en la superficie externa de la MMT. Por último, los estudios de Li *plating&stripping* a corrientes elevadas (5mAcm⁻²) mostraron que la muestra MMT/PANI 87/13 exhibió un sobrepotencial bajo (22 mV) y mayor estabilidad con el ciclado hasta 177 ciclos, en contraposición con el separador sin la pintura donde el sobrepotencial se encontró en promedio en 31 mV y resultado estable hasta 80 ciclos, indicando que la cubierta es efectiva y mejora del desempeño electroquímico.

Conclusiones: Los resultados permitieron mostrar que la estrategia delineada es plausible de ser considerada para mejorar el desempeño de celdas Li-S. Se está trabajando en experimentos empleando celdas completas.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G12 - ESTUDIO DE ESTRUCTURAS METAL-ORGÁNICAS PARA LA REDUCCIÓN ELECTROCATALÍTICA DEL CO₂

Zapata J. Faber, Gomez Andrade V. Alejandra, Roncaroli Federico y Viva Federico. A.

Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes.
Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CONICET-CNEA
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
*email: zapata@tandar.cnea.gov.ar

Actualmente uno de los enfoques más atractivos para la generación de energía es la conversión electroquímica del dióxido de carbono (CO₂) en diferentes compuestos para ser utilizados como combustibles y materias primas [1]. Se han dedicado grandes esfuerzos al desarrollo de catalizadores homogéneos y heterogéneos para este propósito. Los desafíos pendientes permanecen en el diseño de catalizadores con selectividad por la reducción de CO₂ en agua con la mínima generación de H₂, estabilidad a largo plazo, eficiencia catalítica a bajo sobrepotencial y composiciones de materiales abundantes en la tierra [2]. Por otra parte, los *Metal-Organic Frameworks* (MOF's) son polímeros de coordinación porosos y cristalinos en los que la conexión entre los centros metálicos se da mediante ligandos orgánicos de diversa naturaleza, los cuales se han utilizado ampliamente para catálisis, almacenamiento de H₂, separación de gases, drug delivery, etc [3]. En este trabajo, reportamos el uso de MOF's de Mil-125 (Ti), Uio-66 (Zr) y Mil-101 (Fe) con ligandos de tereftato (BDC) y amino-tereftalato (NH₂-BDC), como catalizadores para la reducción del CO₂ en electrolitos acuosos. Se llevaron a cabo estudios de reducción de CO₂ en películas delgadas de estos MOFs depositadas sobre láminas de titanio mediante inmersión en la solución madre formada a partir de las soluciones precursoras del metal y el ligando obteniendo películas con un espesor de 250 nm. Las pruebas electroquímicas se realizaron por voltametría cíclica empleando una celda convencional de tres electrodos y bicarbonato de potasio (KHCO₃) como electrolito saturado con N₂ o CO₂. El análisis de las curvas I vs V muestran un rápido aumento de la corriente a potenciales cercanos a -0.65 V cuando se tiene alta concentración de CO₂ en la solución, lo que indica la existencia de procesos de reducción adicionales que no se presentan en una solución rica en N₂, cuya caída de corriente se da por encima de -1.2 V correspondiente a la generación de H₂, siendo un indicativo de la capacidad de este tipo de catalizadores para reducir electroquímicamente el CO₂.

Referencias

- 1) Viva, F. A., *Advanced Chemistry Letters*, **2013**, 1(3).
- 2) Peidong Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (44), pp 14129–14135.
- 3) McGillivray, L. R. Ed. "Metal-Organic Frameworks, Design and Application," Wiley, 2010



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G13 - DESARROLLO DE UN BIOSENSOR PARA DETECTAR Y CUANTIFICAR ACETALDEHÍDO

Berasategui Lucia¹, Comba Fausto² y Baruzzi Ana M.¹

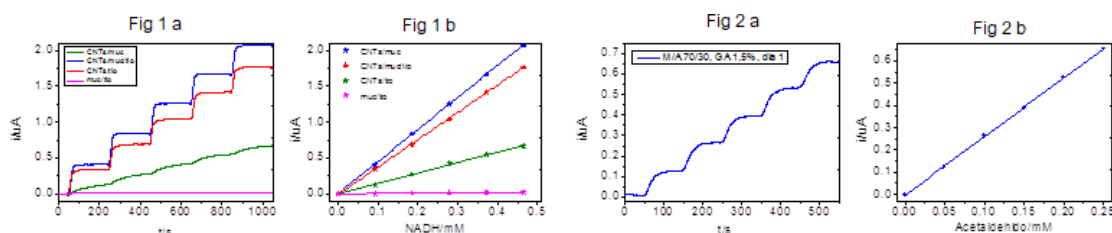
¹Departamento de Físicoquímica, INFIQC, Facultad de Ciencias Químicas, UNC.

²Centro de investigación y transferencia, depto de Ing. Química, UTN FRVM.

luciaberasategui89@gmail.com.ar

Introducción: El acetaldehído es un compuesto altamente carcinógeno al que los humanos están expuestos regularmente a partir de múltiples fuentes, principalmente bebidas alcohólicas y cigarrillo. La IARC lo clasificó como carcinógeno humano del Grupo 1. La metodología más utilizada para su cuantificación es la cromatografía gaseosa. La principal complicación en estos estudios es la elevada volatilidad del acetaldehído. Por esta razón, es importante el desarrollo de métodos que permitan la detección y cuantificación in situ. El empleo de biosensores constituye una herramienta útil y rápida para la medición del mismo. En este trabajo, se desarrolló un biosensor enzimático, basado en la inmovilización de la enzima aldehído deshidrogenasa (AldDH) en una matriz proteica. Cuando esta enzima se encuentra en presencia de acetaldehído, ocurre una reacción redox en la cual el acetaldehído se oxida a ácido acético y el cofactor de la enzima (NAD^+) se reduce a NADH, siendo su concentración proporcional a la de acetaldehído.

Resultados: Para sensar NADH, se realizó una plataforma sobre un electrodo de carbono vítreo, compuesta por nanotubos de carbono, mucina y tionina que actúa como mediador redox, permitiendo detectar NADH a bajos potenciales (fig. 1 a y b). Por encima de ésta, se preparó un biosensor tipo sándwich, en el que se incorporó la AldDH inmovilizada en matrices proteicas, compuestas por albúmina y mucina, entrecruzadas con glutaraldehído e incluyéndolas entre dos membranas de policarbonato sujetadas por un capuchón plástico. Una vez logradas las condiciones óptimas, se estudió el funcionamiento del biosensor, evaluando la relación entre la sensibilidad, estabilidad e intervalo de linealidad en función de la composición, grado de entrecruzamiento de la matriz, pH y fuerza iónica. El potencial seleccionado fue 0,1 V, y el pH de trabajo 8,0. Se obtuvo un buen intervalo de linealidad, con una sensibilidad igual a $3,0 \mu\text{A}/\text{mM}$, límite de detección de $7\mu\text{M}$, buena reproducibilidad y una estabilidad mayor al 80% de aproximadamente un mes. En las fig. 2 (a y b), se muestra la respuesta cronoamperométrica a acetaldehído y la curva de calibración obtenida:



Conclusiones: Se desarrolló un biosensor económico, de sencilla fabricación y con una performance analítica aceptable respecto a la metodología tradicional para la cuantificación de acetaldehído.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G14 - REACCIONES ELECTROQUÍMICAS ACOPLADAS: TRANSFERENCIA CONCERTADA DE IONES Y ELECTRONES

RA Fernández^{1,2}, TA Hernández^{1,2}, FM Zanotto^{1,2}, SA Dassie^{1,2}

1 Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina

2 Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET, Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina
afernandez@fcq.unc.edu.ar

Introducción

Las interfases entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles son sistemas de estudio, donde pueden ocurrir procesos de transferencia de carga que revisten gran importancia, especialmente en procesos químicos y biológicos [1]. En los últimos años, en nuestro grupo de trabajo, se emplearon diferentes metodologías para el estudio de la transferencia de iones en una interfase líquido|líquido, incluyendo sistemas de tres fases o electrodos modificados con una película de una fase sumergida en una segunda fase inmiscible con la anterior. Estos arreglos experimentales, permiten el estudio de las reacciones de transferencia de iones en una interfase líquido|líquido de manera concertada con la transferencia de electrones en una interfase sólido|líquido, debido a que el principio de funcionamiento de esta configuración electroquímica se basa en la electroneutralidad de cada una de las fases [2,3].

Resultados

En el presente trabajo, se analizaron mediante medidas experimentales y simulaciones digitales, los mecanismos de transferencia concertados de electrones y especies iónicas en sistemas de dos interfases en serie del tipo sólido|líquido|líquido. En primera instancia, fue posible estudiar sistemas donde el mecanismo de transferencia de electrones ocurre de manera concertada con la transferencia de iones con carga permanente. Luego se incorporaron especies que poseen equilibrios ácido-base acoplados en la fase acuosa y fue posible establecer la dependencia del potencial de transferencia con el pH de la fase acuosa [4]. Finalmente, mediante simulaciones computacionales, fue posible alcanzar una comprensión más completa del comportamiento de este tipo de sistemas, analizando de manera conjunta las señales voltamperométricas y los perfiles de concentración obtenidos en cada una de las interfases. Este análisis en profundidad de los aspectos básicos del problema permitió diseñar distintas aplicaciones, por ejemplo la determinación de constantes cinéticas de reacciones en fase homogénea.

Conclusion

Se realizó un análisis integral de los mecanismos de transferencia de especies cargada en el sistema mediante el uso complementario de experimentos y simulaciones.

Referencias

- 1) F. Scholz, U. Schröder, R. Gulaboski, A. Doménech-Carbó, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Second Ed., Springer, 2015.
- 2) FM Zanotto, RA Fernández, SA Dassie. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2017** 784,25-32.
- 3) FM Zanotto, RA Fernández, SA Dassie. *Electrochimica Acta* **2017** 258,727-734.
- 4) FM Zanotto, TA Hernández, RA Fernández, SA Dassie. *Electrochimica Acta* **2018** 283, 1719-1731.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G15 - YERBA MATE COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN VERDE

Pozzi Gonzalo^{1,3}, Ares Alicia E.^{1,2,3} y Mendez Claudia M.^{1,2,3}

(1) Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN), Universidad Nacional de Misiones (UNaM)

(2) Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) (CONICET-UNaM)

(3) Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF-FCEQyN), Felix de Azara 1552, CP3300, Posadas, Misiones, Argentina.

* Correo Electrónico: cmendez@fceqyn.unam.edu.ar, c.m.mendez.unam@gmail.com

La yerba mate es un árbol que crece en América del Sur, ampliamente cultivada en la Provincia de Misiones, con un total de 144.118,22 hectáreas. Los dos compuestos mayoritarios, en los extractos acuosos y en el polvo, son los polifenoles (ácido clorogénico) y xantinas (cafeína y teobromina), seguido por alcaloides de la purina (ácido cafeico, ácido 3, 4-dicaffeoilquinico, 3, ácido 5-dicaffeoilquinico), flavonoides (quercetina, kaempferol y rutina), aminoácidos, minerales (P, Fe y Ca) y vitaminas (C, B1, y B2). Muchos de los inhibidores utilizados en la industria son tóxicos y costosos, por lo tanto, se buscan productos que sean más amigables con el medio ambiente, se proponen hoy en día los llamados inhibidores de corrosión verdes. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la yerba mate, como inhibidor, sobre la corrosión del aluminio en una solución 0,1 M HCl. Las experiencias se llevaron en ausencia y presencia de inhibidor (0,064, 0,124 y 0,248 g de Yerba Mate/L de solución) a 298 K, 308 K, 315 K y 323 K. Se realizaron ensayos de pérdida de peso, medidas potenciodinámicas y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Los resultados se ajustaron a diferentes isothermas de adsorción (Langmuir, Temkin, Frumkin, El-Awady, Villamil), previo el cálculo de rendimientos, a través de pérdidas de peso, corrientes de corrosión y resistencias a la transferencia de carga. Se halló la energía de activación y la energía libre de adsorción. Como resultado se obtuvo que la inhibición aumenta con la concentración de yerba mate. En los ensayos de pérdida de peso, el rendimiento aumentó con el aumento de temperatura, lo cual indicaría que existe una quimisorción, la isoterma de El-Awady ajustó mejor, ya que las constantes de adsorción aumentan con el aumento de temperatura ($R^2 > 0,96$). Los ensayos a través de Tafel y EIE, no mostraron claramente una tendencia, y ambas ajustaron mejor a la isoterma de Villamil. Los valores de energía libre de adsorción, calculados para los tres ensayos, tomaron valores que oscilaron entre -17 y -25 kJ/mol, característicos del fenómeno de fisorción. Se concluyó por lo tanto que la yerba mate puede actuar como inhibidor de la corrosión y lo hace a través de una adsorción combinada química-física.

Referencias

- 1) Umoren, S.A., Eduok U.M., Israel, A.U., Obot, I.B., Solomon, M.M., *Green Chemistry Letters and Reviews*, **2012**, 5:3, 303-313.
- 2) Inhibitory Action of Ilex paraguariensis Extracts on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution, Souza, T. F., Magalhães M., Torres V.V., D'Elia, E., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2015**, 10, 22 – 33.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G16 - CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES OsPEI/GOx EN SISTEMAS CAPA POR CAPA (LBL) Y FRAGUADO (*ONE-POT*)

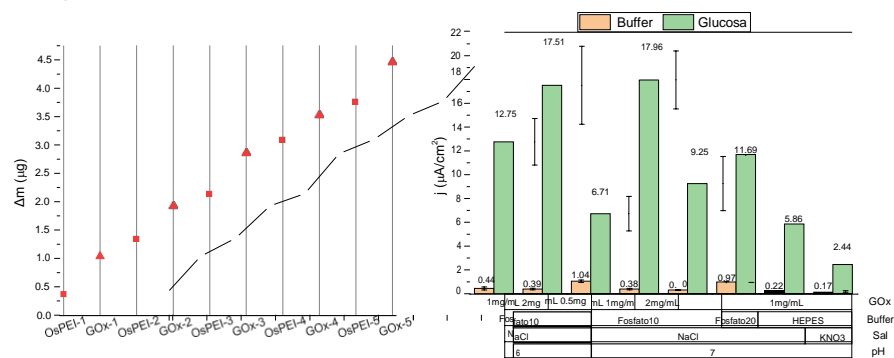
Coria-Oriundo Lucy L. y Battaglini Fernando.

Intendente Güiraldes 2160 - Ciudad Universitaria - C1428EGA
coria@qi.fcen.uba.ar

Introducción: En este trabajo se plantea el uso de la polietilenimina ramificada unida a un complejo de osmio (OsPEI). A diferencia de polialilamina, polielectrolito lineal ampliamente utilizado, PEI aporta una estructura diferente con mayor densidad y variedad de grupos aminos [1]. Se presentan resultados sobre el efecto de la presencia de iones en solución, la fuerza iónica y el pH [2] en la construcción de ensamblados de OsPEI con glucosa oxidasa (GOx) tanto al formar sistemas LBL o *one-pot*. Se observa que el modo de construcción y el entorno producen un fuerte impacto en la respuesta electroquímica del sistema.

Resultados y Conclusiones: La construcción de estructuras capa por capa con OsPEI y GOx, se realizaron sobre superficies de grafito y oro, estas fueron caracterizadas electroquímicamente en presencia de buffer y de glucosa como sustrato, además de estudiarlas mediante microbalanza de cuarzo. Como resultado se obtuvo que la presencia del buffer HEPES y los iones nitrato favorecen la incorporación del OsPEI y GOx observándose un crecimiento lineal en la densidad de corriente, y una relación de intensidad de corriente sin y con sustrato cercanas a 1:10. Este crecimiento es confirmado mediante las medidas QCM en las cuales la cantidad de GOx adsorbido respecto a la de OsPEI es de 1,8.

Figura 1. (Izq) Resultados obtenidos mediante QCM para el sistema capa por capa. (Der) Densidades de corrientes con y sin sustrato para los sistemas *one-pot*.



Por otro lado, al realizar los sistemas *one-pot* se ven favorecidas en mayor proporción las interacciones entre OsPEI y GOx que, formarían una estructura micelar la cual se adsorbe sobre la superficie de un electrodo de grafito, y se caracteriza en presencia de sustrato. La formación de estas micelas se favorece cuando existe presencia de iones fosfato, una alta fuerza iónica y pH neutro, resultando en relaciones de intensidad de corriente sin y con glucosa de 1:50.

Referencias Bibliográficas

- 1) Holycross, D., *Macromolecules*, **2013**, 46, 6891-6897.
- 2) Dressick, W., *Langmuir*, **2012**, 28, 15831-15843.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G17 - CATALIZADORES TRIMETÁLICOS PtNiCu SOPORTADOS PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL

Castagna Rodrigo¹, Sieben Juan Manuel^{1,2}, Alvarez Andrea¹ y Duarte Marta¹

¹ Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Dpto. Ing. Química, Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina. ² CONICET jmsieben@uns.edu.ar

Introducción: Las celdas de combustible alimentadas con alcoholes (DAFCs) han atraído un enorme interés entre la comunidad científica debido a su potencialidad para ser utilizadas como fuente alimentación de vehículos eléctricos y artefactos electrónicos portátiles. Sin embargo, existen algunas limitaciones que deben ser superadas para su comercialización en masa, incluyendo el alto costo y la baja eficiencia del catalizador anódico. En este sentido, la comunidad científica se ha propuesto como meta obtener catalizadores con elevada actividad, alta selectividad y bajo contenido de Pt. En este trabajo reportamos la preparación y caracterización de nanopartículas trimetálicas soportadas PtNiCu de diferente composición y estructura para la oxidación de etanol en medio ácido y alcalino.

Resultados: Los diferentes catalizadores fueron sintetizados en un proceso de dos etapas: i) reducción química de las sales precursoras de Ni y Cu sobre carbón Vulcan XC-72R activado y ii) desplazamiento galvánico parcial de Ni y Cu por Pt. El tamaño de partícula fue determinado por microscopía TEM, mientras que la estructura de los catalizadores fue investigada mediante una combinación de XPS, XRD y EDX. Se obtuvieron nanopartículas trimetálicas con tamaños entre 2 y 3 nm y distribución homogénea sobre el material carbonoso. Se sintetizaron cuatro catalizadores trimetálicos, uno con estructura core-shell (PNC2), uno con estructura pseudo-core-shell (PNC4) y dos en donde los metales se encuentran formando una solución sólida homogénea (PNC1 y PNC3). Se midieron áreas electroactivas entre 95 y 110 m² g⁻¹_{Pt}. Se estableció que el contenido de Pt en los catalizadores varía entre 26 y 36 μg cm⁻². Por medio de análisis ICP-AES y EDX se determinó que la relación atómica de Pt:Cu:Ni en el seno del material es 37,5:58,:6,1 para PNC1, 82,7:11,2:6,2 para PNC2, 26,7:55,1:18,2 para PNC3 y 11,0:28,5:60,5 para PNC4. Se evaluó el comportamiento electrocatalítico de los diferentes materiales sintetizados en la electrooxidación de etanol en medio ácido y en medio alcalino, y se comparó con el de un catalizador comercial bimetálico PtRu/C que contiene 57 μg cm⁻² de Pt y 29 μg cm⁻² de Ru. Se determinó que la actividad catalítica de PNC1 y PNC4 es 4 veces mayor que la actividad del catalizador comercial, mientras que PNC3 y PNC2 exhiben una actividad 2 veces mayor que el sistema comercial. En medio alcalino el catalizador PNC1 presentó una densidad de corriente 5,4 veces mayor que el material comercial, mientras que los otros catalizadores sintetizados en este trabajo también reportaron actividades entre dos y tres veces mayores que la del catalizador PtRu/C.

Conclusiones: Puede concluirse que los catalizadores trimetálicos PtNiCu sintetizados en este trabajo son promisorios como materiales de electrodo anódico para celdas de combustible alimentadas con etanol ya que se obtuvieron actividades muy superiores a la del catalizador comercial más empleado en la actualidad con un contenido de Pt inferior.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G18 - PRECIPITACIÓN DE CARBONATO DE LITIO A PARTIR DE SALMUERAS QUE CONTIENEN IONES SODIO Y POTASIO

Torres Walter R., Nadia C. Zeballos, Diaz Nieto César H., Victoria Flexer.

CIDMEJu - Av. Martijena SN - Palpalá (4612) - Jujuy
wtorres@unju.edu.ar

Introducción

El incremento poblacional y la demanda de su confort influye en el incremento del consumo de energía a nivel mundial. El aumento en las líneas de investigación referidas a nuevas fuentes de energías renovables y la forma de almacenarlas se ha visto favorecida por la demanda de satisfacer dichas necesidades.^(1,2) En este caso, el litio juega un papel importante en las nuevas tecnologías de almacenamiento y conversión de energía. La forma convencional de obtener este recurso es por medios evaporíticos de salmueras de altura cuyo proceso tiene una duración que ronda entre 12 y 18 meses, dependiendo de las condiciones meteorológicas del lugar. Argentina, junto con Chile y Bolivia, poseen 52.3 Mt de litio de los cuales 23.2 Mt son potencialmente recuperables; se estima que las reservas de litio en el denominado Triángulo del Litio es del 80% de las reservas mundiales.⁽³⁾

Una forma disruptiva y novedosa propuesta por nuestro grupo de trabajo, para precipitar carbonato de litio consiste en una electrólisis de salmuera a través de membranas selectiva a iones. El reactor o celda electroquímica consiste de tres compartimentos: catódico, medio, anódico.⁽⁴⁾ Una membrana de intercambio catiónico separa los dos primeros compartimentos mientras que una membrana de intercambio aniónico separa los últimos dos compartimentos. El volumen de cada uno es de 200ml.

Resultados

En este trabajo se muestra la precipitación de carbonato de litio de alta pureza en solución de catolito saturada en Li_2CO_3 , a partir de salmueras artificiales conteniendo iones potasio y/o sodio, aun cuando estos dos últimos poseen movilidades relativas mayores que el ion litio. En todos los casos circuló entre un 80 y 99,9% de la corriente farádica teórica. Se comprobó la pureza por ICP-OES, DRX y titulación ácido-base.

Conclusiones

Se pudo recuperar carbonato de litio de alta pureza por medio de electrólisis de salmueras artificiales.

Referencias

- 1) <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>.
- 2) Amasyali, K.; El-Gohary, N. M. *Ren. Sust. En. Rev.* **2018**, 81, 1192.
- 3) Flexer, V.; Baspineiro, C.F.; Galli, C.I. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 639,1188-1204.
- 4) Diaz Nieto, C.H.; Palacios, N.A.; Verbeeck, K.; PrévotEAU, A.; Rabaey, K.; Flexer, V. *Water Res.*, **2019**, 154, 117-124.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**G19 - REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE OXÍGENO USANDO UN NUEVO
COMPLEJO METAL-ORGÁNICO DE COBRE**

Ormachea Carla¹, Fernández José L.^{1,2}, Kneeteman María N.¹

¹Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL) y ²Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE, FIQ-UNL). Santiago del Estero 2829 (3000) Santa Fe (Santa Fe) Argentina.

jlfernan@fiq.unl.edu.ar

Introducción: El diseño y la síntesis de complejos metal-orgánicos de cationes de metales de transición resulta de interés en electrocatálisis debido a su potencial aplicación como electrodos libres de metales nobles. En este escenario, los complejos naturales de Cu^{2+} presentes en enzimas de distinto tipo cumplen un papel fundamental en la reducción de oxígeno (*orr*) en procesos naturales, lo cual los hace muy atractivos como modelos a seguir en el diseño de electrocatalizadores para esta reacción de interés en numerosos procesos tecnológicos, especialmente en las celdas de combustible. En este contexto, en este trabajo se sintetizó un nuevo complejo de cobre basado en una estructura bifenílica (benzotiazol hidrazona doble derivada de la 5,5-bis-vainillina) (Fig. 1a), y se lo evaluó como electrocatalizador para la *orr*.

Resultados: Para llevar a cabo esta evaluación, el complejo fue soportado en carbón de alta área (Vulcan XC72R) y depositado sobre un electrodo disco rotante (EDR) de carbón vítreo como una película empleando Nafion como conductor iónico aglutinante. El voltamograma cíclico en solución de NaOH 0,1 M (Fig. 1b) mostró picos voltamétricos entre 0,8 y 1,0 V vs. ERH, que sugiere la existencia de procesos de transferencia de electrones desde/hacia el ligando. Al saturar la solución con O_2 se establece una corriente para la *orr* a potenciales catódicos respecto a estos procesos. En las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación (ω) se verificaron corrientes estacionarias significativas a sobrepotenciales (η) mayores 0,4 V (Fig. 1c).

Conclusiones: Los complejos de cobre con ligandos bifenílicos son capaces de funcionar como sitios activos para la *orr*. La transferencia de electrones a la molécula de ligando puede darse eficientemente desde un electrodo conductor inerte, y alcanzar al centro redox activo redox ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$), infiriéndole al complejo la capacidad para electrocatalizar eficientemente la *orr*.

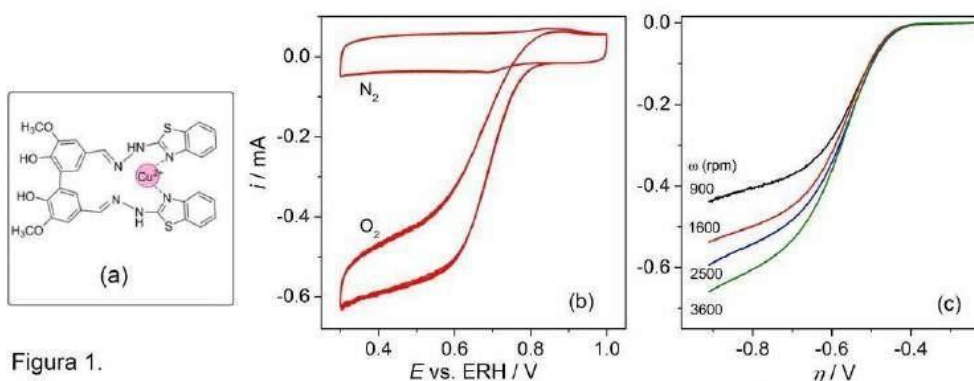


Figura 1.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G20 - CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS GENERADOS A PARTIR DE SOLUCIONES DE ÁCIDO FÍTICO Y NITRATO DE CERIO SOBRE ALEACIONES DE MAGNESIO.

Lehr Ivana L., Loperena Ana P. y Saidman Silvana B.

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, 8000-Bahía Blanca, Argentina.

ilehr@uns.edu.ar

El uso de materiales biodegradables y reabsorbibles resulta una alternativa prometedora para la sustitución y generación de tejidos debido a que se evita la necesidad de extraer el implante del organismo. Entre estos materiales, el magnesio y sus aleaciones se destacan por presentar poca rigidez, ser biocompatibles y biodegradables. Sin embargo, la alta velocidad de degradación de las aleaciones de magnesio en condiciones fisiológicas constituye una limitación en su empleo como implante. En los últimos años se han comenzado a estudiar recubrimientos ambientalmente amigables y biocompatibles como los basados en lantánidos o en ácidos orgánicos como el ácido fítico, ácido esteárico, etc.

El objetivo de este trabajo es generar un recubrimiento único sobre aleaciones de Mg AZ91D que combine tanto las propiedades anticorrosivas de las películas de cerio como la capacidad de formar quelatos estables del ácido fítico con los iones Mg. Se determinaron las condiciones experimentales óptimas (composición de la solución, temperatura, tiempo de formación y potencial aplicado) que permitan obtener un recubrimiento con una performance anticorrosiva superior a las películas obtenidas a partir de soluciones de ácido fítico en solución fisiológica simulada (Ringer).

Los recubrimientos basados en ácido fítico y cerio (RPhy-Ce) se obtuvieron potencioestáticamente en soluciones de ácido fítico (Phy) y nitrato de cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ de distinta composición. En la caracterización se emplearon técnicas de análisis superficial y composicional como SEM, EDAX y difracción de rayos X. El grado de protección alcanzado se evaluó en solución fisiológica simulada (solución de Ringer) mediante el seguimiento del potencial de circuito abierto, técnicas de polarización e impedancia faradaica. Las películas obtenidas a - 0,50 V durante 30 min en 30 mM Phy y 10 mM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ pH 2,9 a 50 °C presentaron una eficiencia anticorrosiva superior comparadas con los recubrimientos de cerio (RCe) y con los obtenidos a partir de ácido fítico (RPhy) en soluciones de Ringer. Esta mejora está fuertemente asociada con la capacidad del ácido fítico para formar quelatos estables sobre la superficie del sustrato combinado con la presencia de precipitados insolubles de óxidos de cerio.

Referencias

- 1) Gupta, R. K., Trans. Nonferrous Met. Soc. China. Estados Unidos, **2013**, 23, 1237-1244.
- 2) Cai, S., Mat. Sci. Eng. C. China, **2018**, 91, 218-227.
- 3) Lehr, I. L., J. Magnes. Alloys. Argentina, **2018**, 6, 356-365.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G21 - RECUBRIMIENTOS EPOXI MODIFICADOS CON PPy PARA LA PROTECCIÓN ANTICORROSIVA DE UNA ALEACIÓN DE MAGNESIO

Loperena Paula, Lehr Ivana y Saidman Silvana.

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, 8000-Bahía Blanca, Argentina.

paula.loperena@uns.edu.ar

Las aleaciones de magnesio han sido objeto de estudio en los últimos años debido a su potencial uso en aplicaciones biomédicas. Dichas aleaciones poseen características como buena biocompatibilidad, baja densidad y biodegradabilidad, lo que las convierten en candidatas ideales para ser utilizadas como implantes de reparación ósea. Sin embargo, la alta velocidad de degradación de estas aleaciones en ambientes fisiológicos constituye un impedimento para su uso.

En este trabajo se modificó una resina epoxi con PPy, que luego fue aplicada sobre la aleación de Mg AZ91D con el propósito de incrementar su resistencia a la corrosión en solución fisiológica simulada (Ringer). La superficie de la aleación AZ91D fue tratada previamente con una película base cerio (RCe) obtenida a - 0,25 V durante 30 min en una solución 50 mM de nitrato de cerio, 5 mM de ácido ascórbico y 6 mM de peróxido de hidrógeno a 50°C. La resina epóxica (Epx) compuesta principalmente por fosfato de calcio, óxido de zirconium, subcarbonato de bismuto y óxido de calcio. El PPy se sintetizó químicamente a partir de una solución de sulfato de cerio y pirrol. El polímero, en forma de polvo, se adicionó al epoxi antes de ser colocado sobre la superficie de la muestra. Luego de evaluar el agregado de diferentes porcentajes en peso, se llegó a la conclusión que la adición de 1% p/p de PPy a la resina epoxi, contribuye a mejorar las propiedades del recubrimiento.

Entre todos los recubrimientos evaluados, RCe, RCe-Epx y RCe-Epx(PPy), este último fue el que presentó la mejor performance anticorrosiva en solución de Ringer. Este resultado se puede atribuir tanto a la características del recubrimiento interior, RCe, como al efecto barrera que otorga el epoxi evitando el contacto de iones agresivos como cloruros a la superficie de la aleación. Por otro lado, el PPy posee una alta capacidad oxidativa que ayuda a mantener al metal en su estado pasivo, mejorando así su comportamiento frente a la corrosión.

Referencias

- 1) Song, G-L., J. Magnes. Alloys. Australia, **2013**, 1, 177-200.
- 2) Loperena, A.P., J. Magnes. Alloys. Argentina, **2016**, 4, 278-285.
- 3) Dhawan, S. K., Prog. Org. Coat. India, **2014**, 77, 1484-1498.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G22 - NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO PARA EL DISEÑO DE SENSORES NO ENZIMÁTICOS DE GLUCOSA

Rinaldi Ana Laura^{1,2}, Toribio Manuel², Ávila Sofía², Sobral Santiago¹, Carballo Romina^{1,2}.

¹IQUIFIB-CONICET

²UBA-Facultad de Farmacia y Bioquímica, Junín 956, Tercer piso, Departamento de Química Analítica y Físicoquímica, CABA, 1113, Argentina
rocar@ffyb.uba.ar

Introducción: En el desarrollo de sensores no enzimáticos de glucosa (NEGs, 4ta G) el objetivo es lograr sistemas de fácil fabricación y bajo costo, estables, reproducibles, miniaturizables, robustos, de rápida y selectiva respuesta. Para ello la combinación de nanoestructuras (NTC) con eficientes catalizadores inorgánicos (NiNp) resulta interesante. Si bien la modificación de una superficie de electrodo con nanotubos de carbono puede lograrse por diferentes vías, algunas de ellas son poco reproducibles. Por otra parte, los polímeros de Ni-[Protoporfirina IX] (NiPP) generan estructuras tridimensionales altamente porosas con propiedades electrónicas únicas [1].

En este trabajo se propone la preparación de un nanocompósito, NiPP/NTC/NiNp, la caracterización y el estudio de los procesos de transferencia de carga hacia la electro oxidación de glucosa.

Resultados: Se compararon tres sistemas de electrodos: NiNp, NTC/NiNp y NiPP/NTC/NiNp. Se caracterizaron mediante SEM/EDS y técnicas electroquímicas, evaluando la oxidación de glucosa (0- 6,5 mM). Se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) comparando los replicados de los valores de las pendientes. El análisis de los efectos principales reveló que existen diferencias entre los tres electrodos ($F_{2,6} = 81,89$, $p < 0,001$), y el valor medio de la pendiente para NiPP/NTC/NiNp resultó significativamente diferente ($38,4 \text{ A.mmol}^{-1}$ de Ni.mM^{-1} de glucosa vs $4,1 \text{ A.mmol}^{-1}$ de Ni.mM^{-1} de glucosa para NTC/NiNp). El análisis de voltametrías cíclicas (VC) a diferentes velocidades de barrido indica que el proceso redox entre el sustrato y los sitios de $\text{Ni}^{(III)}/\text{Ni}^{(II)}$ es relativamente lento. En base a la teoría de Laviron, los parámetros cinéticos de los tres sistemas fueron comparados, resultando mayor la K_{app} para NiPP/NTC/NiNp ($0,95 \text{ s}^{-1}$) respecto del sistema sin polímero de Ni-[Protoporfirina IX] ($0,18 \text{ s}^{-1}$). Estos resultados sugieren un proceso de conducción facilitado por la interacción entre el anillo porfirínico y los nanotubos de carbono y el ordenamiento del polímero altamente conjugado sobre el eje de los nanotubos.

Conclusiones: La estrategia de inmovilizar NiPP/NTC/NiNp sobre una superficie de electrodo permitió obtener un sensor NEG con la mayor sensibilidad y reproducibilidad hacia la cuantificación de glucosa en los rangos fisis y patológicos. La interacción entre las estructuras orgánicas y los centros metálicos produce un efecto sinérgico, donde las NiNp actúan como sitios de *electron hopping*, facilitando la transferencia de carga eléctrica dentro de la matriz polimérica.

Referencias

- 1) Carballo, R. *Bioelectrochemistry*, **2015**, 104, 51 – 57.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G23 - ESTUDIO DE ALEACIONES NANOESTRUCTURADAS DE Ni-W ELECTRODEPOSITADAS SOBRE SUPERFICIES RUGOSAS DE ACERO AL CARBONO

Dominguez Cecilia C¹, Courtade Ana C.¹, Orrillo Patricio A.¹, Gassa Liliana M.², Vela María E.², Ribotta Susana B.¹

¹ INQUINOA-UNT-CONICET, Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, Ayacucho 471 (4000) San Miguel de Tucumán.

² INIFTA, CCT CONICET-La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Suc. 4, CC 16, (1900) La Plata.

kharolyn18@hotmail.com

Introducción: La modificación de superficies por medio de recubrimientos se ha convertido en un paso esencial para mejorar las propiedades superficiales de los materiales. La electrodeposición es un proceso versátil y de bajo costo para el acabado de superficies para aplicaciones decorativas y para protección de la corrosión y de la erosión. Los recubrimientos de aleaciones de Ni-W obtenidos por electrodeposición son de gran interés debido a su amplia gama de aplicaciones en ingeniería, a causa de sus propiedades tales como alta dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y estabilidad térmica. **Objetivo:** Obtener electrodepósitos de aleaciones nanoestructuradas de Ni-W sobre electrodos de acero al carbono de diferente rugosidad y evaluar su resistencia a la corrosión en un medio agresivo conteniendo iones cloruro. **Parte experimental:** Se diseñaron patrones de rugosidad sobre electrodos de acero al carbono empleando métodos mecánicos, a fin de electrodepositar sobre los mismos recubrimientos resistentes a la abrasión y la corrosión. La superficie de los electrodos fue controlada previamente al proceso de electrodeposición mediante un microscopio metalográfico. Los electrodepósitos se efectuaron sobre acero al carbono desde una solución electrolítica conteniendo tungstato de sodio, sulfato de níquel y citrato de sodio, utilizando técnicas electroquímicas galvanostáticas pulsantes. Se trabajó a pH y temperatura controlados, teniendo en cuenta la densidad y la distribución de la corriente y la amplitud y frecuencia de los pulsos aplicados. Para el estudio de los electrodepósitos obtenidos se emplearon las técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la caracterización de la superficie de los electrodos. **Resultados:** El potencial a circuito abierto (OCP) del acero con electrodepósito de la aleación nanoestructurada de Ni-W presenta un valor de potencial más positivo que el del acero. Los voltamperogramas de las aleaciones nanoestructuradas de Ni-W no presentan el pico característico debido a la oxidación del hierro, así como tampoco muestran la histéresis asociada a la corrosión por picado. Los resultados obtenidos empleando EIS revelaron un aumento de la resistencia de polarización para las aleaciones de Ni-W con respecto al acero, lo que indica que la aleación presenta mayor resistencia a la corrosión. **Conclusión:** Los resultados obtenidos reflejan la buena resistencia a la corrosión de los electrodepósitos de las aleaciones nanoestructuradas de Ni-W sobre sustratos de acero rugosos en el medio agresivo estudiado.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G24 - DISEÑO DE UN ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO CON UNA PELÍCULA DE NANOCOMPÓSITO PARA LA DETECCIÓN SELECTIVA Y SENSIBLE DE ÁCIDO ASCÓRBICO SIN EFECTOS ADSORTIVOS

Tulli Fiorella¹, Paz Zanini Verónica I. ¹, Fernández Juan M. ¹, Martino Débora M.², López de Mishima Beatriz A.¹, Borsarelli Claudio D.¹.

¹ Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC), CONICET, Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), RN9, Km 1125, G4206XCP, Santiago del Estero, Argentina. ² Instituto de Física del Litoral (IFIS Litoral), CONICET. Universidad Nacional del Litoral (UNL), Güemes 3450, S3000GLN Santa Fe, Argentina.
fioretulli85@hotmail.com

Introducción: La vitamina C o ácido ascórbico (AH₂) es un compuesto redox hidrosoluble cuya ingesta es vital para la prevención del estrés oxidativo celular, actuando como agente reductor y secuestrador de radicales libres.^[1] Por lo tanto, la cuantificación rápida y precisa de AH₂ es de alto valor analítico, sobre todo utilizando detección electroanalítica mediante superficies de nanocompuestos debido a ventajas como selectividad, sensibilidad y manejo sencillo de la muestra. Entre la diversidad de materiales empleados para la preparación de nanocompuestos, la combinación de nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas y polímeros para la modificación de las superficies de electrodos han demostrado mejorar la respuesta electroanalítica de muchas moléculas de importancia biológica como farmacéutica.^[2,3]

Resultados: Se diseñaron y caracterizaron con técnicas espectroscópicas y electroquímicas sensores amperométricos obtenidos mediante la modificación secuencial de la superficie de un electrodo de carbono vítreo (GCE) con nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (fMWCNT), nanopartículas de oro recubiertas con cloruro de polidialildimetilamonio (AuNP@PDDA) y el polianión bioinspirado en ADN cloruro de poli(vinilbenciltimina-vinilfenilsulfonato) $\{[(VBT)(VPS)_{16}]^{16-}\}_{\approx 25}$. El GCE modificado con el nanocompuesto de fMWCNT/AuNP@PDDA/P¹⁶⁻ mostró una sensibilidad de 59,3±0,4 nA μM⁻¹ y límite de detección de 53±2 nM y sin fenómenos de adsorción de AH₂ sobre la superficie. Además, fue capaz de cuantificar precisa y selectivamente AH₂ en presencia de interferentes típicos, como dopamina, glucosa y paracetamol, e incluso en una muestra de un complejo vitamínico comercial.

Conclusiones: Los resultados presentados confirman la importancia del diseño de la arquitectura supramolecular de películas de nanocompuestos para obtener sensores electroanalíticos sensibles y eficientes para aplicaciones analíticas.

Referencias

- 1) Smirnoff, N. *Free Radic. Biol. Med.*, **2018**, 122, 116–129.
- 2) Hayat, A., Catanante, G., Marty, J. L. *Sensors (Switzerland)*, **2014**, 14, 23439–23461.
- 3) Jadon, N., Jain, R., Sharma, S., Singh, K. *Talanta*, **2016**, 161, 894–916.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G25 - PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE g-C₃N₄: APLICACIONES EN BATERÍAS DE LITIO-AZUFRE

Daniele Versaci¹, Melina Cozzarín², Carlotta Francia,¹ Arnaldo Visintín,³ Silvia Bodoardo.¹

¹Departamento de Ciencia Aplicada y Tecnología (DiSAT), Politécnico de Turín, Corso Duca degli Abruzzi, 24, (10129) Turín, Italia

²YPF Tecnología S.A., Av. del Petróleo Argentino S/N (entre 129 y 143), (B1923) Berisso, Buenos Aires, Argentina.

³Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), 64 y 120, (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina
melina.v.cozzarin@ypftecnologia.com

Introducción

Uno de los candidatos más prometedores para sustituir a las actuales baterías de ion-Litio (LIB), es la batería Li-S por poseer casi tres veces más densidad de energía respecto a las actuales de ion litio. El ánodo, por ser de litio metálico, permite alcanzar tanto una elevada tensión como una excelente capacidad y el azufre (cátodo) es un material liviano, de muy bajo costo y ambientalmente muy amigable. Pero el sistema presenta inconvenientes que deben ser resueltos para su aplicación tecnológica. Una de ellas está relacionada con el efecto Shuttle de los polisulfuros (PS) de orden superior (Li₂S_n, con n=4-8), que difunden con mucha facilidad en los solventes orgánicos que componen el electrolito y provoca una pérdida irreversible de capacidad. La estrategia para atacar este problema consiste en confinar a los PS, mejorando la cinética de la reacción redox.¹

En este trabajo se preparó g-C₃N₄ a partir de tres precursores diferentes: urea (CO(NH₂)₂), dicianodiamida (DCDA, NH₂C(=NH)NHCN) y melamina (C₃H₃N₆). El material obtenido fue caracterizado por diferentes técnicas (FTIR, TGA, Análisis elemental, XPS) y fue testeado sobre un cátodo de azufre estándar (60% S, 30 % carbono conductor, 10 % PVDF, en NMP), que se sometió a ciclos de carga-descarga electroquímica en pilas botón, contra un ánodo de Litio metálico.

Resultados

Se observó que el g-C₃N₄ obtenido a partir de urea permite a la celda alcanzar una capacidad de 1200 mAh/g (C/5), mientras que para el material obtenido a partir de Melamina y DCDA, la misma es de 800 mAh/g aproximadamente, para 200 ciclos de carga. Las gráficas de potencial versus capacidad específica muestran dos plateau característicos a 2,35 y 2,1 V, y se observa que la síntesis a partir de urea presenta un sobrepotencial menor, mejorando la cinética de la reacción redox. En el análisis elemental no se registran diferencias sustanciales para los distintos materiales, pero la caracterización en XPS indica un mayor porcentaje de especies C=N-C para el g-C₃N₄ obtenido a partir de urea.

Conclusiones

De acuerdo con la respuesta electroquímica del material y a la caracterización estructural encontrada se podría concluir que el g-C₃N₄ obtenido a partir de urea es el material capaz de generar interacciones más fuertes con los PS (Li₂S₄- Li₂S₈), mejorando sensiblemente la cinética de reacción.

Referencias

- 1) Wang, M., Liang, Q., Han, J., Tao, Y., Liu, D., Zhang, C., Lv, W., Yang, Q., *Nano Res.*, **2018**, 11 (6), 3480-3489



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G26 - ELABORACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO DE BAJO COSTO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO (II)

Echeverry, D¹, Camacho, N¹, Peña, J¹, Quiñones, C^{1,2}.

¹Universidad Santo Tomás, Carrera 9 N° 51-11, Colombia –

davidecheverri@usantotomas.edu.co

²Politecnico Grancolombiano Institución Universitaria, Calle 57 N° 3-00 Este, Colombia

– caquinones@poligran.edu.co

INTRODUCCIÓN

La contaminación por plomo (Pb) se ha considerado una amenaza importante para la salud humana debido a que causa diversas alteraciones como cáncer de pulmón, trastornos digestivos, problemas cardiovasculares, entre otros [1], este se categoriza como una toxina ambiental de naturaleza no biodegradable y su exposición se le atribuye principalmente por vías respiratorias y digestivas [1].

Los métodos electroquímicos poseen ventajas respecto a los métodos convencionales para la determinación de metales pesados, ya que posee iguales o menores límites de detección y altas sensibilidades, a menor costo y con menor mantenimiento de equipos [2, 3]. Los electrodos de trabajo (ET) comerciales comúnmente tienen costos elevados. En Colombia un ET puede costar entre 500\$ y 700\$ USD [4].

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El electrodo se construyó utilizando una pasta de carbono compuesta por 800µL de aceite mineral y 1gr de grafito, el resultado final puede observarse en la Figura 1. Este fue probado con un potenciostato Interface 1000T, los voltagramas obtenidos por voltametría de onda cuadrada (SWV) se realizaron con un potencial inicial de -1V, potencial final -0.2V, amplitud del impulso 40mV, frecuencia de 50Hz y tamaño de paso de 20mV, obteniendo como resultado un coeficiente de correlación de 0,984 como se observa en la Figura 2, demostrando que puede ser una alternativa de bajo costo para la determinación de plomo en el rango de esta curva de calibración. Este trabajo dota a los investigadores, principalmente estudiantes, de una alternativa de bajo costo para la construcción de un ET para la determinación de plomo (II).

REFERENCIAS

[1] M. Boskabady, N. Marefati, T. Farkhondeh, F. Shakeri, A. Farshbaf y M. Boskabady, «The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review,» *Environment International*, pp. 404-420, 2018.

[2] Y. Lu, X. Liang, C. Niyungeko, J. Zhou, J. Xu y G. Tian, «A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry,» *Talanta*, vol. 178, pp. 324-338, 2018.

[3] B. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana y I. Singh, «A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms,» *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 94, pp. 443-455, 2017.

[4] HI-TECH, «HI-TECH AUTOMATIZACION S.A.,» 24 agosto 2018. [En línea]. Available: <http://www.hitechautomatizacion.com>.



Figura 1. Electrodo de pasta de carbono (CPE) elaborado en el presente estudio

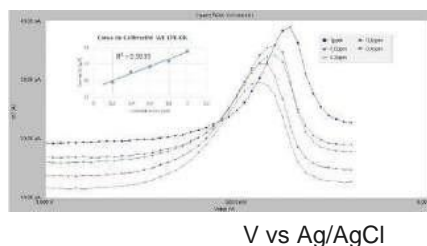


Figura 2. Voltagrama SWV con buffer acetato (pH 4.5) y concentraciones de 0,2 – 1ppm de plomo (II), electrodo de pasta de carbono como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y alambre de platino como electrodo auxiliar, coeficiente de correlación $R^2 = 0,984$.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G27 - APLICACIÓN DE NANOMATERIALES EN TECNOLOGÍA DE HIDRÓGENO PARA APLICACIONES DOMICILIARIAS EN ÁREAS AISLADAS.

Franceschini Esteban¹, Liliana Diaz², Gómez Melisa¹, Loiácono Antonella¹, Graciela Abuin² y Lacconi Gabriela¹.

¹INFIQC-CONICET, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba, Argentina. E-mail: estebanfranceschini@yahoo.com.ar

²INTI, Centro de procesos Superficiales, Buenos Aires, Argentina.

Introducción

Actualmente existe una creciente demanda de dispositivos con energías sustentables que se pueden usar en áreas aisladas, simplificando la infraestructura que se necesita transportar en campañas. En este marco, se busca desarrollar sistemas de producción de hidrógeno que puedan utilizarse como núcleo para el desarrollo posterior de diferentes sistemas complejos, como herramientas, sistemas de calefacción, pequeñas estaciones de recarga y otros sistemas residenciales, reduciendo el costo de producción de dispositivos.

Resultados

En el presente trabajo hemos desarrollado diferentes catalizadores que incluyen el uso de aleaciones de NiCo, NiMo (en colaboración con INTI) electrodepositado en placas de acero; Catalizadores híbridos de níquel/nanomateriales como Ni/TiO₂, Ni/MoS₂, Ni/óxido de grafeno reducido, Ni/Grafeno nitrogenado, etc., con el objetivo de aumentar la eficiencia de la electrocatálisis para la obtención de hidrógeno, utilizando catalizadores escalables y aplicables para desarrollar prototipos de electrolizadores.

Todos los catalizadores fueron sintetizados por electrodeposición desde baños de níquel Watts modificados y los catalizadores fueron caracterizados electroquímicamente por voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica. Las caracterizaciones estructurales fueron realizadas por microscopía electrónica de barrido, EDS, difracción de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y microscopía confocal.

Se encontró que todos los catalizadores, tanto los catalizadores aleados, como los catalizadores híbridos presentan actividades catalíticas superiores al catalizador de níquel utilizado comúnmente como cátodo en electrolizadores alcalinos convencionales, registrando actividades catalíticas 35 y 20 veces mayores que la obtenida con la placa de níquel convencional, con los catalizadores de NiMo/SS316L y Ni@TiO₂/SS316L, respectivamente [1-3].

Conclusiones

En este trabajo se exploraron diferentes métodos para el aumento de la eficiencia de catalizadores para la generación electroquímica de H₂ en electrolizadores alcalinos. El empleo del proceso de electrodeposición permitió obtener catalizadores con diferentes composiciones y estructuras, consiguiendo estudiar así el efecto de una variedad de parámetros electroquímicos y estructurales sobre la actividad de los catalizadores. Por otra parte, el uso de acero AISI 316L como soporte de electrodo, permite reducir el costo de los materiales sintetizados en al menos un 63 %, respecto al níquel puro.

Referencias

- 1) Gómez, M et al. *Electrocatalysis* **2018**, 9, 459-470.
- 2) Franceschini et al. *J. Energ. Chem.* **2019**, 29, 79-87.
- 3) Gómez M et al., *ACS Omega* **2019**, 4, 2206–2216.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G28 - DETECCIÓN ELECTROANALÍTICA DE As(III) MEDIANTE PLATAFORMAS NANOTUBULARES DE TiO₂ MODIFICADAS CON Au

Ramos Cervantes Wilkendry¹, Sánchez Julio², López Teijelo Manuel¹, Linarez Pérez Omar E.¹, Pizarro Guadalupe del C.³, Oyarzun Diego P.⁴, Arratia-Perez Ramiro⁴

¹INFIQC, Depto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre y Medina Allende (5000) Córdoba.

²Depto. de Ciencias del Ambiente, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, USACH, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.

³Depto. de Química, Universidad Tecnológica Metropolitana, Av. Las Palmeras 3360, Santiago, Chile.

⁴Center of Applied Nanosciences (CANS), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andrés Bello, Av. República 275, Santiago, Chile.

wramos@fcq.unc.edu.ar

Introducción

La presencia de arsénico en fuentes de agua se ha convertido en un problema de impacto global, teniendo su exposición prolongada implicaciones severas en la salud. Por ello, surge la necesidad de desarrollar metodologías analíticas simples, rápidas y sensibles que permitan detectar arsénico a bajas concentraciones (1). En este sentido, las películas nanotubulares de TiO₂ modificadas con Au (Au/NT-TiO₂), presentan propiedades físicas y químicas interesantes que los convierten en un material novedoso para su aplicación en la detección electroanalítica de As(III).

Resultados

Las películas nanotubulares de TiO₂ (NT-TiO₂) fueron generadas por anodización de titanio metálico bajo condiciones experimentales específicas y posteriormente modificadas con Au mediante electrodeposición a partir de soluciones conteniendo Au(III). La morfología superficial de los electrodos de Au/NT-TiO₂ resultantes fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido (FE-SEM), observándose la presencia de micro y nano-cristales de Au distribuidos aleatoriamente sobre la superficie de NT-TiO₂. La caracterización electroquímica se realizó utilizando sondas redox en solución de cinética conocida, encontrándose una correlación entre la distribución de los cristales de Au y la respuesta voltamperométrica. La respuesta analítica de Au/NT-TiO₂ en la detección de As(III) vía oxidación a As(V), se estudió mediante voltamperometría de barrido lineal, obteniéndose una sensibilidad de 0,792 $\mu\text{A L cm}^{-2} \text{mg}^{-1}$ y un límite de detección de 1,82 mg L^{-1} .

Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que los micro y nano-cristales de Au electrodepositados sobre los NT-TiO₂ conforman un material con alta sensibilidad para la detección de As(III) en solución.

Referencias

1) Campbell FW., Compton RG., *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 396, 241–59.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G29 - PEROXIDASA DE RABANO INMOVILIZADA EN FILMS DE UN POLICATION BIOINSPIRADO

Araujo Virginia Maria¹, Martino Débora Marcela² y Paz Zanini Verónica Irene¹.

¹INBIONATEC (UNSE-CONICET). RN9 Km 1125. Villa El Zanjón. CP 4206. Santiago del Estero.

²Instituto de Física del Litoral (IFIS Litoral) (CONICET-UNL) Güemes 3450, S3000GLN Santa Fe,
vir.dr@hotmail.com.ar

Introducción

Una de las etapas claves en el diseño y desarrollo de biosensores es la inmovilización del elemento de bioreconocimiento. En el caso particular de las enzimas, son deseables metodologías que posibiliten la conservación de su actividad y estabilidad. En este sentido, la formación de multicapas autoensambladas es una estrategia sencilla que posibilita generar nuevas propiedades químicas y/o electroquímicas sobre las superficies tratadas (1). El objetivo del presente trabajo es inmovilizar la enzima peroxidasa de rábano (HRP) sobre films de polielectrolitos obtenidos por copolimerización aleatoria en solución de monómeros derivados de 4-vinilbenciltimina (VBT) y 4-vinilbenciltrietilamonio (VBA), y evaluar la respuesta electroquímica frente a sustratos polifenólicos.

Resultados

Los films se construyen, por interacción electrostática, sobre electrodos de pasta de carbono, cuyas superficies son previamente oxidadas a 1,4 V durante 100 s en una solución saturada de Na₂CO₃. La optimización de las condiciones experimentales (potencial de operación, pH del electrolito soporte, tiempo de adsorción de la enzima, entre otras) se lleva a cabo a través del estudio de la respuesta enzimática para la hidroquinona, con la ayuda de cronoamperometría y en presencia de H₂O₂. Los parámetros electroanalíticos se obtienen a partir de las curvas de calibración, derivadas de los respectivos experimentos de cronoamperometría.

Conclusiones

Los films de polielectrolitos obtenidos por copolimerización de monómeros derivados del VBT y VBA dan lugar a microentornos en los que la enzima retiene su actividad biológica y biocatalítica. Aún más, los parámetros analíticos obtenidos son destacados: sensibilidad de 0,050 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$, límite de detección de 11 nM y un rango de linealidad hasta 100 μM . Estos resultados demuestran el potencial de estas plataformas hacia el biosensado de compuestos polifenólicos.

Referencias

- 1) Chaki, N. K., Vijayamohan, K., *Biosens. Bioelectron.*, **2002**, 17, 1-12.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G30 - FILMS DE TiO₂ Y NANOPARTICULAS DE ORO COMO PLATAFORMAS DE SENSADO DE ACIDO ASCORBICO

Araujo Virginia Maria¹, Mishima Horacio Tacashi¹ y Paz Zanini Verónica Irene¹.

¹INBIONATEC (UNSE-CONICET). RN9 Km 1125. Villa El Zanjón. CP 4206. Santiago del Estero.

vir.dr@hotmail.com.ar

Introducción

En las últimas décadas, tanto las nanopartículas de oro (AuNP) como los óxidos metálicos nanoestructurados han sido ampliamente estudiados y utilizados en el desarrollo de (bio)sensores, dando lugar a dispositivos con una elevada sensibilidad, corto tiempo de respuesta y marcada estabilidad. En este sentido, Hosseini y colaboradores, han demostrado las excelentes propiedades electrocatalíticas de nanoestructuras formadas por TiO₂ y AuNP, en la oxidación y detección del ácido ascórbico (AA) (1). El objetivo del presente trabajo es diseñar y evaluar la utilización de dispersiones de AuNP y TiO₂ en la electro-oxidación del ácido ascórbico (AA). La combinación de estos materiales estará orientada a la búsqueda de potenciales efectos de sinergia con respecto a las propiedades de cada material de forma aislada.

Resultados

Las AuNP se sintetizan en presencia de polidialildimetil amonio (PDDA), el cual actúa como agente reductor y como estabilizante de los coloides. Los films de TiO₂ y AuNP@PDDA se depositan sobre electrodos de pasta de carbono, cuyas superficies son previamente oxidadas a 1,4 V durante 100 s, en una solución saturada de Na₂CO₃. La respuesta electroquímica de estas superficies, se evalúa mediante voltametría diferencial de pulso, en soluciones de AA (preparadas en fosfato 0,1 M pH 7). Los parámetros electroanalíticos se obtienen a partir de las curvas de calibración, derivadas de los respectivos experimentos de cronoamperometría.

Conclusiones

La corriente de oxidación obtenida en las superficies modificadas es 4 veces mayor que la que se registra en el electrodo sin modificar. Así mismo, el potencial de oxidación disminuye aproximadamente 250 mV. El estudio de la dependencia de la señal con el pH de la solución indica que la condición óptima de trabajo es a pH 4, lo cual está de acuerdo con resultados previamente informados en bibliografía. Por otra parte, el análisis del efecto de sustancias que podrían actuar como potenciales interferentes de la señal (tales como dopamina, paracetamol y ácido úrico), demuestra ausencia de interferencia en todos los casos.

Estos resultados indican que las dispersiones de AuNP@PDDA muestran excelentes propiedades hacia el análisis y cuantificación del AA.

Referencias

- 1) Hosseini, M. G., Faraji, M., Momeni, M. M., *Thin Solid Films*, **2011**, 519, 3457-3461



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G31 - SINTESIS DE CARBONES POROSOS CON DISTINTOS CONTENIDOS DE NITROGENO Y SU UTILIZACIÓN EN BATERÍAS DE LITIO-AZUFRE.

Arias Analía N.¹, Tesio Alvaro Y.¹, Planes Gabriel A.² y FlexerVictoria¹.

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía Jujuy- Palpalá, Jujuy, Argentina.

²Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Fco-Qcas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto- Río Cuarto, Córdoba, Argentina.
anarias@cidmeju.unju.edu.ar

El interés de estudiar baterías avanzadas de litio, tales como las de litio-azufre (Li/S), se genera porque en teoría poseen una densidad gravimétrica de energía que es 5-10 veces mayor que las baterías convencionales de ion litio utilizadas en dispositivos electrónicos.¹ Los materiales huésped para el azufre, que forma parte del cátodo, son principalmente carbonosos. Estos materiales, no solo sirven como plataforma conductora para permitir la reacción electroquímica, sino que muchas veces, mejoran los resultados electroquímicos, mediante distintos mecanismos que contribuyen a una utilización más efectiva del material activo.

En este contexto, está creciendo el uso de carbones modificados con heteroátomos tales como nitrógeno, fósforo u oxígeno, los cuales pueden mejorar su conductividad y además permitir una mayor interacción química entre las diversas especies de azufre a través de estos grupos funcionales.²

En este trabajo se exponen resultados relacionados con la síntesis de materiales obtenidos a partir de una mezcla de resorcinol-formaldehído-melamina, en donde esta última cumple una función doble: fuente de nitrógeno y agente formador de poros.³ La síntesis, se realizó en condiciones de atmósfera inerte y se estudió el efecto de temperatura. Se encontraron diferencias significativas en el porcentaje de nitrógeno contenido, al variar la temperatura de síntesis, como también grandes diferencias en el comportamiento electroquímico cuando estos materiales fueron utilizados como cátodos de baterías de litio-azufre.

Para una mejor comprensión de estas diferencias en los materiales sintetizados, se realizaron diversos análisis de composición, de caracterización superficial y electroquímicos (DRX, SEM, análisis elemental, VC, cargas y descargas galvanostáticas, etc.).

Se encontraron las condiciones adecuadas para la síntesis de estos materiales, teniendo en cuenta su utilización en cátodos de baterías de Li/S. Las baterías armadas con los cátodos estudiados ciclaron correctamente (con la utilización de sales y solventes comerciales) dando valores de capacidad superiores a 1000 mAh/g en algunos casos.

Referencias

- 1) Manthiram, A. et al. *Chemical Reviews*, **2014**, 114, 11751-11787.
- 2) Wu, R. et al. *Journal of Energy Chemistry*, **2018**, 27, 1661-1667.
- 3) Tesio, A. Y. et al. *Chemistry Select*, **2018**, 3, 8560-8567.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G32 - DISEÑO DE CATALIZADORES HÍBRIDOS DE NIQUEL-TiO₂ y NIQUEL-Nb₂O₅, PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO ELECTRO- Y FOTOELECTROQUÍMICO

Gómez Melisa Julieta¹, Franceschini Esteban A.¹, Lanterna Anabel², Heiner Andrew², Scaiano Juan C.², Lacconi Gabriela I.¹,

¹INFIQC-CONICET, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba, Argentina. E-mail: melisa.julieta.gomez@gmail.com ²Centre for Advanced Materials Research (CaMAR), Faculty of Science, University of Ottawa, Department of Chemistry and Biomolecular Sciences.

Introducción

El hidrógeno generado por electrólisis ha adquirido relevancia en el desarrollo de vectores de energías renovables, ya que su producción a partir de agua no genera subproductos contaminantes y permite obtenerlo en una pureza elevada.

El uso de níquel para la producción de hidrógeno en electrocatalizadores en medio alcalino, está ampliamente difundido gracias a su alta tasa de producción, su bajo costo y su estabilidad en el medio. La combinación de níquel con partículas de otros materiales tales como TiO₂ ó Nb₂O₅, permiten obtener electrodos híbridos que reúnen las características conductoras del metal y que a su vez, tienen la capacidad de absorber luz por ser semiconductores, resultando electrodos aptos para producir hidrógeno de manera electro- y foto-electroquímica^[1].

Resultados y Conclusiones

Se sintetizaron electrodos híbridos Ni@TiO₂ y Ni@Nb₂O₅ sobre acero AISI 317 a través de la electrodeposición de Ni a corriente constante, con el tradicional baño de Watts modificado con partículas de los semiconductores (0.3% P/V endispersión).

Las caracterizaciones estructurales y superficiales (SEM, EDS, DRX, microscopía Raman) muestran diferentes morfologías, composición y dispersión superficial para los distintos electrodos híbridos.

La evaluación de su actividad electrocatalítica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno fue realizada mediante voltametría cíclica, realizando barridos entre 0.1 y -1.5 V vs ECS a 25°C en K₂CO₃ 0,5M. Un incremento considerable de 21% y 34% en la corriente de desprendimiento de hidrógeno a -1.5 V vs ECS comparada con los valores de níquel puro, fue registrado para ambos electrodos de Ni@TiO₂ y Ni@Nb₂O₅, respectivamente, mientras que el incremento de fotocorriente (UVA y visible) fue 5.3% y 8.8% adicional.

Respecto de la composición de los electrodos, se comprobó que valores 1-2% en moles de TiO₂ son óptimos para la producción electroquímica de hidrógeno, pero el desempeño del electrodo decrece con el aumento del porcentaje de semiconductor. Sin embargo, cuando se combina la aplicación de un potencial con la iluminación de los electrodos, el incremento en la producción de hidrógeno se favorece cuando el porcentaje de óxido es mayor, encontrando el mejor rendimiento para un contenido del 7% TiO₂. Resultados de análisis electroquímicos realizados mediante barridos potenciodinámicos, también demuestran un comportamiento análogo de los electrodos Ni@Nb₂O₅.

Referencias

- 1) A. Fujishima & K. Honda, Nature 1972, 238, 37



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G33 - CARBON ACTIVADO A PARTIR DE BIOMASA COMO ELECTRODO DE BATERIAS DE LITIO

Arroyo Gómez José J.¹, Villarroel Rocha Dimar¹, Camara Osvaldo² y Sapag Karim¹.

¹Laboratorio de Sólidos Porosos (LabSoP), INFAP-CONICET, Universidad Nacional de San Luis, Av. Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

²Laboratorio de Energías Sustentables (LaES), IFEG-CONICET e INFIQC-CONICET, FaMaF y FCQ-Universidad Nacional de Córdoba, Av. Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

E-mail: jarroyo@unsl.edu.ar

Los materiales de carbono han sido ampliamente usados como material de electrodo tanto para baterías de ion litio como para supercapacitores, particularmente debido a la capacidad de inserción de iones de Li^+ y a su alta área superficial específica. En este sentido, el grafito es el material más utilizado como material de ánodo, sin embargo, la baja capacidad de almacenamiento teórica del carbono grafito (372 mAh g^{-1} [1]) hace necesario la búsqueda de materiales de electrodo alternativos que provean de mayor capacidad de almacenamiento. Una alternativa es el carbón activado, el cual ha sido ampliamente estudiado en aplicaciones capacitivas [2-3], es un material atractivo debido a su gran área superficial, propiedades eléctricas y costo moderado [4], además los métodos de síntesis permiten controlar las propiedades texturales del mismo.

En este trabajo se presenta la síntesis de carbones activados (CA) a partir de carozos de durazno (*Prunus persica*), utilizando una relación de $\text{ZnCl}_2:\text{FeCl}_3$ (50:50) y K_2CO_3 como agentes activantes. Los materiales obtenidos fueron utilizados en ensayos electroquímicos para determinar su capacidad como acumuladores de carga.

Los CA presentaron áreas superficiales específicas entre $750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con poros en el rango de los microporos (<2 nm) y mesoporos (2-50 nm). Los resultados electroquímicos preliminares mostraron que los carbones activados presentaron el comportamiento típico de supercapacitores, con contribuciones a la capacitancia debido a efectos pseudocapacitivos por presencia de grupos oxigenados en la superficie del carbono. Respecto a la inserción de Li, los materiales presentaron capacidades de almacenamiento de 58 y 390 mAhg^{-1} a 1C para los CA con $\text{ZnCl}_2:\text{FeCl}_3$ (50:50) y K_2CO_3 , respectivamente. Estos resultados muestran que los carbones activados son una alternativa a profundizar, con el fin desarrollar nuevos materiales para el almacenamiento de energía.

Referencias

- 1) Chen, C., Agrawal, R., Hao, Y., Wang, C., *ECS J. Solid State Sc.*, **2013**, 2, M3074- M3077.
- 2) Ratajczak, P, Suss, M.E., Kaasik, F., Béguin, F., *Energ. Stor. Mater.*, **2019**, 16, 126-145.
- 3) Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., Frackowiak, E., *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 2219-2251.
- 4) Zaharaddeen S.I., Subramani C., Dash S.S., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2016**, 11 10628-10643.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G34 - COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE NANOPARTICULAS MAGNETICAS DE Fe_3O_4 EN PRESENCIA DE POLÍMEROS BIOCOMPATIBLES EN UNA INTERFAZ LIQUIDO/LIQUIDO

Moya Betancourt Sara Natalia¹, Riva Julieta Soledad, Cámara Candelaria Ines,
Gabriela Pozo López y Lidia Mabel Yudi.

Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC–CONICET),
Facultad de Ciencias Químicas, UNC, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.
snmoyab@uqvirtual.edu.co

Introducción Existe un interés creciente en el desarrollo de nanopartículas magnéticas (NPMs) debido a que exhiben una gran variedad de aplicaciones dentro del campo de la biomedicina. Por otro lado, las interfaces entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles son una herramienta valiosa para la caracterización de proteínas, fármacos, diversos iones y otros metabolitos, como también para estudios de interacción de estos con modelos de membrana. En este trabajo, se presentan resultados relativos a la síntesis NPMs de Fe_3O_4 y al efecto que éstas producen cuando se encuentran adsorbidas en una interfaz líquido/líquido polarizada, recubiertas o no con polímeros biocompatibles.

Resultados Las NPMs se caracterizaron por microscopía de transmisión y por difracción de rayos X. De acuerdo al los difractogramas obtenidos, se observa la presencia de los seis picos de difracción a valores $2\theta = 29,9^\circ, 35,47^\circ, 43,11^\circ, 53,42^\circ, 56,99^\circ$ y $62,63^\circ$ correspondientes a (220), (311), (400), (422), (511), y (440) revelando que las NPs de Fe_3O_4 presenta la estructura de espinela inversa. El tamaño medio de cristal T calculado utilizando la ecuación de Scherrer $T = K\lambda/(d\cos\theta)$ de Fe_3O_4 y Fe_3O_4 @quitosano es de aproximadamente 37,4 nm y 38,8 nm, respectivamente.

Las propiedades magnéticas se analizaron con un magnetómetro de muestra vibrante. De acuerdo con las curvas de magnetización obtenidas a temperatura ambiente, los valores de magnetización de saturación M_s y de coercitividad H_c son de $M_s = 79,07 \text{ emu/g}$ y $H_c = 89,2 \text{ Oe}$ para Fe_3O_4 . Estos valores se ven afectados cuando la NPM se encuentra recubierta con polímeros, por ejemplo, en el caso de quitosán, los valores de M_s y H_c fueron de 62,8 emu/g y 92 Oe respectivamente.

Se obtuvo la respuesta voltamétrica en una interfaz líquido/líquido antes y después de la inyección de una solución coloidal de NPMs. Se observa que el aumento en la concentración de las NPMs en la interfaz induce corrientes de transferencia más altas, particularmente para la transferencia de iones de litio a valores de potencial positivo. Este mismo efecto fue observado para nanopartículas de cobalto [1].

Conclusiones Las propiedades de la interfaz líquido/líquido la convierten en una herramienta importante para comprender procesos de ensamblaje de Fe_3O_4 y Fe_3O_4 @polímero, además de permitir analizar el efecto que causa la presencia de estas NPMs adsorbidas en la interfaz, a la transferencia de iones de una fase a la otra, mediante voltametría cíclica.

Referencias

- 1) Cámara, C.I., Monzón, L.M.A., Coey, J.M.D., Yudi, L.M., *JEAC*, **2015**, 756, 77–83.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G35 - DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANO-ESTRATIFICADOS DE SILICIO DESTINADOS A LA CONSTRUCCIÓN DE ÁNODOS PARA BATERÍAS DE LITIO.

Pereyra Gastón¹, Budini Nicolás², Gustavo Risso², Pérez Pablo³, Suárez Sergio³,
Trincavelli Jorge¹, Oliva Fabiana⁴.

¹ IFEG- FaMAF – Universidad Nacional de Córdoba

² Instituto de Física del Litoral

³ Centro Atómico Bariloche

⁴ INFIQC-Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Nacional de Córdoba

gpereyra@famaf.unc.edu.ar

Introducción

Las baterías de Ión-Li han tomado gran relevancia debido a su aplicación tecnológica en los dispositivos almacenadores de energía. En los últimos años, estudios tanto teóricos como experimentales sobre los materiales empleados en su fabricación, han adquirido una importancia fundamental para posibilitar la expansión de sus aplicaciones. En este sentido, es de gran interés el desarrollo de materiales diseñados experimentalmente para ser utilizados como ánodos. Dentro de ellos, el silicio presenta grandes ventajas y algunas desventajas; particularmente, cuando es utilizado macroscópicamente en la construcción de ánodos, su ciclabilidad es muy baja debido a su gran cambio de volumen durante el ciclado de la batería. En el presente trabajo se muestran los estudios realizados en el desarrollo de materiales nano-estructurados de silicio, en particular formados por multicapas, alternando nano-capas de Si sobre grafito y su respuesta electroquímica como ánodo para celdas de baterías de ión Litio.

Resultados

La síntesis de los materiales nanoestructurados se realizó mediante sputtering de películas de grafito amorfo de diferente espesor (80 nm, 130 nm y 180 nm) sobre una lámina de Cu; a continuación se depositaron películas de Si de espesor constante (30 nm) mediante Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Los espesores de todas las capas fueron determinados mediante espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS). A partir de estos valores se calculó la masa de material activo para luego determinar la capacidad específica del material a partir de las curvas de carga-descarga. Experimentos de voltametría cíclica permitieron identificar las aleaciones Si/Li formadas durante el proceso de cargado y descargado del ánodo.

Conclusiones

El espesor de la película de grafito es de crucial importancia en la respuesta electroquímica del ánodo. El sistema de bicapa C/Si (80nm/30nm) mostró una gran estabilidad durante el ciclado prolongado y se obtuvieron capacidades específicas cercanas a la capacidad específica teórica del silicio y una eficiencia cercana al 90%.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G36 - DETECCIÓN DE ARSENICO EMPLEANDO ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS CON QUITOSANO DERIVATIZADO CON GLUCOSAMINA Y NANOPARTICULAS DE ORO

Villalba Varas, Fátima¹, Vanden Braber, Noelia L.², Montenegro, Mariana A.² y Paz Zanini Verónica Irene¹.

¹INBIONATEC (UNSE-CONICET). RN9 Km 1125. Villa El Zanjón. CP 4206. Santiago del Estero, Argentina.

²Centro de Investigaciones y Transferencia Villa María, Universidad Nacional de Villa María (CIT VM, CONICET-UNVM), Av. Arturo Jauretche 1555, Villa María, Córdoba, Argentina.

faty_ms87@hotmail.com

Introducción: El hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) es la intoxicación causada por el consumo de agua con concentraciones de arsénico superiores a las recomendadas. En este sentido, nuestro país se ubica entre los 12 con mayor concentración de arsénico en el mundo; siendo el centro, la zona más afectada (1). Es por esto que es importante investigar dispositivos que posibiliten la cuantificación y detección de arsénico de forma rápida y confiable. El objetivo del presente trabajo es diseñar y desarrollar plataformas sensoras, empleando derivados hidrosolubles (o un derivado hidrosoluble) de quitosano (QD) y nanopartículas de oro (AuNP); para evaluar la respuesta electroquímica frente a especies de arsénico.

Resultados: Las AuNP se sintetizaron mediante el método de Turkevich, empleando citrato, el cual actúa como agente reductor y como estabilizante de los coloides. Por su parte, el QD (98 kDa, 63% deacetilado) fue obtenido mediante reacción de Maillard entre quitosano de medio peso molecular y glucosamina a 65 °C durante 48 h (2). Los films de QF/AuNP se depositan sobre electrodos de pasta de carbono (EPC), cuyas superficies son previamente oxidadas a 1,2 V durante 300 s, en una solución saturada de Na₂CO₃. La respuesta electroquímica de estas superficies, se evalúa mediante voltametría cíclica, en soluciones de NaAsO₂ (preparadas en buffer fosfato pH 8). Los parámetros electroanalíticos se obtienen a partir de las curvas de calibración, derivadas de los respectivos experimentos de cronoamperometría.

Conclusiones: La modificación de EPC con films de QD con la posterior adsorción de AuNP, da lugar a plataformas altamente estables y sensibles hacia la detección electroquímica de arsénico en su especie de AsO₂⁻. Aún más, los parámetros analíticos obtenidos son destacados en relación a valores previamente informados en la literatura: sensibilidad de 0,020±0,002 A M⁻¹, límite de detección de 150 nM y un rango de linealidad hasta 5 mM. Estos resultados demuestran el potencial de estos componentes hacia la formación de sistemas de multicapas nanoestructuradas, orientados a la detección de especies de arsénico.

Referencias

- 1) -Arsénico en agua. Informe final. Red de seguridad alimentaria del CONICET (RSA-CONICET). Julio 2018.
- 2) N. L. Vanden Braber, L. I. Diaz Vergara, F. E. Morán Vieyra, C. D. Borsarelli, M. Yossen, J. R. Vega, S. G. Correa, M. A. Montenegro. Physicochemical Characterization of Water-Soluble Chitosan Derivatives with Singlet Oxygen Quenching and Antibacterial Capabilities, International Journal of Biological Macromolecules, 102: 200–207, 2017.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

G37 - CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODEPÓSITOS DE Ni-W OBTENIDOS A DIFERENTES TEMPERATURAS

Courtade Ana C.¹, Dominguez Cecilia C.¹, Orrillo Patricio A.¹, Gassa Liliana M.², Vela María E.², Ribotta Susana B.¹

¹ INQUINOA-UNT-CONICET, Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT, Ayacucho 471 (4000) San Miguel de Tucumán.

² INIFTA, CCT CONICET-La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Suc.4, CC 16, (1900) La Plata.

courtadeanacecilia@gmail.com

Introducción: La corrosión es un proceso espontáneo y continuo que afecta a un material produciendo pérdidas económicas importantes. Existen diferentes métodos que se pueden utilizar para proteger a un metal de la corrosión, entre ellos, la electrodeposición de aleaciones sobre la superficie de un metal, un método de bajo costo que permite mejorar las características de una superficie. En ese sentido, las aleaciones de Ni-W presentan alta dureza y buena resistencia a la corrosión, aunque la temperatura empleada en el proceso de electrodeposición es elevada para un proceso tecnológico, lo que implica altos costos de producción. En el presente trabajo se realizaron electrodeposiciones de Ni-W sobre electrodos de acero al carbono empleando la técnica galvanostática pulsante de onda cuadrada simétrica a distintas temperaturas (T). **Objetivo:** Caracterizar los electrodeposiciones obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM), acoplada con espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (EDS) y evaluar su resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas. **Resultados:** Para la caracterización físicoquímica de los electrodeposiciones y para evaluar su resistencia a la corrosión se emplearon las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los voltamperogramas obtenidos a diferentes T, en presencia de cloruro, presentan perfiles similares y no muestran la histéresis asociada a la corrosión por picado. Sin embargo, al bajar la T de obtención de los electrodeposiciones, los voltamperogramas presentan a -0,4 V el pico de corriente correspondiente a la oxidación del hierro. El potencial a circuito abierto para los electrodos recubiertos con la aleación se desplaza hacia valores más positivos con respecto a electrodos de acero al carbono. En los diagramas de Nyquist obtenidos mediante la técnica de EIS en solución buffer el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) disminuye para las aleaciones obtenidas a menor T; en presencia de cloruro existe difusión de iones hacia la solución, aunque en las dos situaciones la R_{ct} es mayor a la del acero sin recubrimiento. En las medidas de AFM y microfotografías SEM de los electrodeposiciones la superficie exhibe una estructura tipo coliflor. Esta topografía superficial se mantiene en los electrodeposiciones obtenidos a menores T. Al disminuir la T del baño de electrodeposición, el porcentaje de Ni aumenta y el de W disminuye, según los resultados de EDS.

Conclusiones: De los resultados obtenidos se puede concluir que al disminuir la T de obtención de las aleaciones de Ni-W sobre acero al carbono, el recubrimiento continúa siendo efectivo contra la corrosión.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H1 - ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE HIDROXIFLAVONAS COMO AGENTES COMPLEJANTES DE Zn(II)

Garro Lucas¹, Ferrari Gabriela¹, Montaña M. Paulina¹ y Muñoz Vanesa¹.

Instituto de Química de San Luis INQUISAL, CONICET - Área de Química Física, FQBF, Universidad Nacional de San Luis, Lavalle 1151, D5700HZW, San Luis.
vamunioz@gmail.com

Introducción: El avance en el conocimiento de nuevos agentes quelantes de iones metálicos es de interés por su potencial aplicación en campos como medicina, medio ambiente, remediación ambiental, agricultura, ya sea para eliminarlos por su toxicidad o por el contrario, para facilitar su disponibilidad por sus efectos benéficos. Por esta razón, realizamos el estudio de la capacidad complejante de flavonas polihidroxiladas, frente al ion Zinc, el cual es un metal de importancia biológica ya que tanto la deficiencia como la presencia de grandes cantidades del mismo en el organismo pueden alterar su funcionamiento¹. En el presente trabajo se estudiaron los complejos formados entre este ion metálico y tres hidroxiflavonas: 3,3' dihidroxiflavona (FI2), 3,7,3' trihidroxiflavona (FI3), ambas sintetizadas en nuestro grupo de trabajo², y Fisetina (FI4), de origen comercial.

Resultados: En todos los casos la formación de los complejos se observó de manera inmediata ya que se produjo una intensificación del color de las soluciones de cada ligando al agregar solución del ion metálico, lo que se correlacionó con cambios en los respectivos espectros de absorción y el correspondiente corrimiento batocrómico de la banda comprendida entre 350 y 400 nm de los ligandos. Tanto las estequiometrias como las constantes de formación, K, de los complejos fueron evaluadas a 25 °C en medio metanólico, aplicando métodos espectrofotométricos^{3,4}. Los valores obtenidos para todos los sistemas se informan a continuación:

Sistemas	K	L/M
FI2-Zn(II)	$1,1 \times 10^5$	1:1
FI3-Zn(II)	$8,3 \times 10^9$	2:1
FI4-Zn(II)	$4,7 \times 10^9$	2:1

Conclusiones: Los complejos FI4-Zn y FI3-Zn presentan estequiometría 2:1 y valores de K del mismo orden de magnitud, indicando que la presencia de un oxhidrilo adicional en la posición 4' no redundo en mayor estabilidad del complejo formado. Una situación diferente se observa para FI2, ligando que podría coordinar con el ion Zn(II) a través de los átomos de oxígeno de los grupos C=O y HO en posición 3, formando un anillo de 5 miembros, con estequiometría 1:1 y un valor de K lo suficientemente elevado como para considerarlo un potencial reactivo quelante de Zn(II).

Referencias

- 1) Bauera, B.U., *J. Trace Elem. Med. Biol.*, **2018**, *50*, 368–376.
- 2) Ferrari, G.V., *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, *55*, 3080–3083
- 3) Sawyer, D., *Chemistry Experiments for Instrumental Methods*, Ed. John Wiley, **1984**.
- 4) Debattista, N.B., *Talanta*, **1997**, *44*, 1967-1971.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H2 - EFECTO DEL PROPILENGLICOL COMO PROMOTOR DE LA PERMEACIÓN DE FLUCONAZOL

Cabañez Silvina Mariela, Alvarez María, Suvire Fernando y Olivella Mónica.

Lavalle 1100, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina.

olivellamonica@gmail.com

Introducción: En este trabajo, se estudió la permeación *in vitro* del sistema formado por Fluconazol-Agua-Etanol-Propilenglicol (FCZ-Agua-Et-PG), a través de membranas sintéticas de acetato de celulosa. PG fue seleccionado como promotor de la permeación utilizándose concentraciones crecientes de éste. Los experimentos de permeación fueron llevados a cabo en celdas de difusión tipo Franz. En el compartimento receptor se colocó Buffer salino de fosfato (PBS) (pH 7,4). Todo el sistema fue mantenido a $32 \pm 0,5$ °C con circulación de agua y agitación magnética (180 rpm). Las muestras fueron analizadas por espectrofotometría UV-VIS a 260 nm. Los parámetros fisicoquímicos flujo (J_m), coeficientes de permeación (P) y difusión (D) fueron obtenidos a partir de la Primera Ley de Fick.

Resultados: las concentraciones estudiadas del promotor fueron entre 0 y 20 %. Los resultados de las experiencias de permeación de FCZ con diferentes porcentajes de PG mostraron que el 10% del promotor fue la mejor proporción para el sistema estudiado, en función de la concentración acumulada de principio activo. Los parámetros fisicoquímicos obtenidos se muestran en la tabla:

Concentración de PG	J_m ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	P ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
0%	1,567	0,196	13,849
10%	2,373	0,297	20,036
20%	1,827	0,228	15,250

Conclusiones: La permeación a través de una membrana sintética, está influenciada por la actividad promotora intrínseca del vehículo y la compatibilidad físico-química entre éste y el principio activo. Con la utilización de PG como agente promotor, se obtiene una cantidad de principio activo acumulado aproximadamente tres veces mayor que aquella obtenida usando sólo agua y etanol como vehículo.

El efecto promotor de PG, se refleja en los valores de los parámetros fisicoquímicos calculados. De los resultados experimentales del sistema FCZ-Agua-Et-PG, se concluyó que la mejor concentración de PG como promotor utilizada fue la del 10 %.

La relación lineal entre los valores de principio activo permeado y la raíz cuadrada del tiempo indican una cinética de primer orden correspondiente a un mecanismo Fickiano.

Estos estudios preliminares orientaran hacia la solución de algunos problemas terapéuticos para la administración percutánea y el desarrollo de estrategias farmacéuticas para incrementar la disponibilidad de droga adecuada.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H3 - ESTUDIOS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA DE MEZCLAS GLICEROL-AGUA CONFINADAS EN SÍLICA CARIACT-Q COMERCIAL

Angarita Ivette¹, Mazzobre Florencia^{1,2}, Corti Horacio^{1,3} y Longinotti María Paula^{1*}

¹ Instituto de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (INQUIMAE). Fac.Cs. Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

² Departamento de Industrias.). Fac. Cs. Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

³ Departamento de Física de la Materia Condensada. Centro Atómico Constituyentes Comisión Nacional de Energía Atómica.

*longinot@qi.fcen.uba.ar

INTRODUCCIÓN

El efecto del nanoconfinamiento en la temperatura de transición vítrea (T_g) representa una gran incógnita en estudios de materia condensada. Hoy en día, aún en sistemas puros, no es claro cuál es el efecto del nanoconfinamiento en la T_g . Por un lado, existen estudios que indican que el nanoconfinamiento disminuye la temperatura de transición vítrea¹⁻³ mientras que otros trabajos muestran lo contrario⁴. Por ello dado que en los sistemas puros el efecto del nanoconfinamiento presenta contradicciones, este efecto en mezclas de dos componentes resulta un problema con aún más interrogantes por resolver. En los últimos años se han publicado diversos trabajos sobre el efecto del nanoconfinamiento en la T_g y en la dinámica de mezclas, donde los resultados se discuten en base a la micro-segregación de fases dentro del medio confinante.⁵⁻⁷

En este trabajo estudiamos el efecto del confinamiento en la T_g de mezclas glicerol agua en un amplio intervalo de composiciones (50-100 % p/p de glicerol) en mesoporos de sílica en un amplio intervalo de diámetro de poro (2-59 nm).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados indican una disminución de la T_g al disminuir el tamaño de poro, siendo esta disminución cada vez menor al aumentar el contenido de agua de la muestra. Un análisis de los resultados con la ecuación de Gordon y Taylor⁸, indica que la T_g del glicerol disminuye al confinar el sistema, mientras que la T_g del agua no se modifica por efecto del confinamiento. Puede hipotetizarse que esta diferencia entre ambos componentes se deba a que las regiones de reorganización cooperativas sean mayores al tamaño del medio confinante en el caso del glicerol, y menores a este tamaño en el caso del agua. Asimismo, las distintas interacciones de ambos componentes de la mezcla con la pared pueden jugar un rol importante en la dependencia de la T_g de mezcla con el tamaño de poro.

REFERENCIAS

1) P. Pissis, D. Daoukatis-Diamanti, L. Apekis, y C. Christodoulides, J. Phys: Condens. Matter **6**, L325 (1994). 2) J. Schüller, R. Richert, y E. W. Fischer, Phys. Rev. B **52**, 15232 (1995). 3) M. Arndt, R. Stannarius, H. Groothues, E. Hempel, y F. Kremer, Phys. Rev. Lett. **79**, 2077 (1997). 4) C. L. Jackson y G. B. McKenna, J. Chem. Phys. **93**, 9002 (1990) 5) K. Elamin, H. Jansson, S. Kittaka, y J. Swenson, Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013), 18437-18444. 6) J. Swenson, K. Elamin, G. Chen, W. Lohstroh, y V. Garcia Sakai, J. Chem. Phys. **141** (2014) 214501. 7) S. Kittaka, M. Kuranishi, S. Ishimaru, y O. Umahara, J. Chem. Phys. **126** (2007), 091103. 8) J. M. Gordon y J. S. Taylor, J. Appl. Chem **2**, 493 (1952).



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H4 - SIMPLE Y PRECISA ECUACION PARA PREDECIR LA ACTIVIDAD DE AGUA EN SOLUCIONES MULTICOMPONENTES

Gennero de Chialvo María Rosa¹ y Chialvo Abel.

Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL), Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe
¹mchialvo@fiq.unl.edu.ar

Introducción

Si bien existe abundante información relacionada con la determinación experimental de la actividad del agua de soluciones multicomponentes, no se dispone de una ecuación que permita predecir esta propiedad termodinámica. En este contexto, se propone una ecuación deducida a partir de las conductas límites que impone la termodinámica de soluciones, que resulte válida tanto para solutos moleculares como electrolíticos, así como para mezclas de ambos.

Resultados

La ecuación para la dependencia de la actividad del agua (a_1) con la molalidad de los n solutos involucrados (m_i , $i:2,3,\dots,n+1$), obtenida a partir de una expansión en series alrededor del agua pura, es,

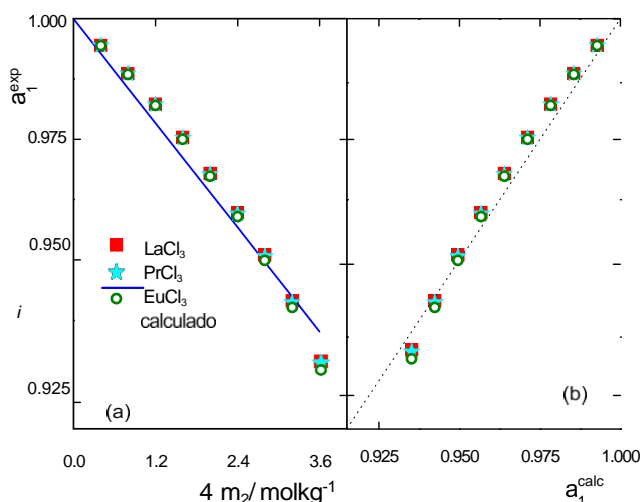
$$a_1(m_1, m_2, \dots, m_{n+1}) = 1 - \sum_{i=2}^{n+1} \nu_i m_i / n_1^0$$

Donde n_1^0 son los moles por kg de agua (55.5084) y ν_i la suma de los coeficientes estequiométricos de disociación del soluto i . La capacidad predictiva se evaluó a

través de la comparación con datos experimentales de 96 sistemas (binarios, ternarios y cuaternarios) obtenidos de la bibliografía incluyendo soluciones de electrolitos, no-electrolitos y mezclas de ambos. En la figura se ilustra el caso de soluciones binarias de electrolitos 3-1. La ecuación propuesta predice la actividad del agua con un error relativo $< 1\%$ en soluciones de electrolitos con una concentración máxima $m^{max} \leq 1 \text{ mol kg}^{-1}$, mientras que para soluciones de solutos moleculares se extiende hasta $3 \leq m^{max} / \text{mol kg}^{-1} \leq 6$. Por otra parte la ecuación desarrollada permite demostrar la regla empírica de Zdanovskii, al igual que justificar la hipótesis de Frolov-Rard.

Conclusiones

Se propone una ecuación simple que permite predecir con elevada precisión la actividad de agua en soluciones multicomponentes con $a_1 \geq 0.90$. La misma permite además justificar termodinámicamente la regla empírica de Zdanovskii, y validar la hipótesis de Frolov-Rard, implícitamente contenidas en la ecuación propuesta.





Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H5 - DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DEL COEFICIENTE DE PARTICIÓN OCTANOL- AGUA DEL 2-FLUOROBENCIL ALCOHOL POR UV-VIS

A.M. Alvarez Cervera¹, L.M.D. Ortiz¹, L.G. Fernández², P.N. Esteves^{1*}.

1. IITCI, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, CONICET, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina.
 2. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina.
- *e-mail: estevespaolanatalia@yahoo.com.ar

En este trabajo se estudió del coeficiente de partición octanol/agua (K_{ow}) del 2-fluorobencil alcohol (2-FBOH), el cual es de interés como trazador particionable en la industria petrolera. El K_{ow} se define como la relación entre las concentraciones de una especie en las fases, octanol y agua, respectivamente. El K_{ow} fue determinado experimentalmente por el "método batch" en soluciones puras, donde ambas fases fueron saturadas previamente entre sí. Luego se inoculó el 2-FBOH en la fase acuosa para finalmente establecer el íntimo contacto con octanol. Para el sistema cerrado octanol/agua, se determinó la concentración del 2-FBOH en la fase acuosa mediante espectrofotometría UV-visible, barriendo un rango de longitudes de onda de 190nm a 310nm. Por otra parte, la concentración en la fase octanol fue calculada por un simple balance de masa. Las condiciones del ensayo fueron a temperatura ambiente (25°C), pH neutro, y con un tiempo de contacto suficiente para lograr la saturación o equilibrio. La longitud de onda de máxima Absorbancia en UV del 2-FBOH (263nm) obtenido a pH 7,2 presenta ligeras diferencias respecto a el valor presentado en la literatura para el alcohol bencílico (215nm y $\text{Log}(K_{ow}) = 1,1$) debido a desplazamientos en el espectro UV provocados por el flúor en el anillo aromático. Para la cuantificación del 2-FBOH se determinó una curva de calibración por tratarse de una técnica espectrofotométrica de análisis, cuyo coeficiente de correlación resultó de 0,99.

El valor experimental obtenido para el 2-FBOH fue $\text{Log}(K_{ow}) = 1,1$. Los dos resultados obtenidos mediante software fueron $\text{Log}(K_{ow}) = 1,3$ mediante XlogP3 (Cheng *et. al.* 2007) y $\text{Log}(K_{ow}) = 1,28$ mediante KowWin (Machatha *et. al.* 2005). El valor de referencia reportado en bibliografía es $\text{Log}(K_{ow}) = 1,31$ (El-Tayar *et. al.* 1991).

La puesta a punto de la técnica de determinación del coeficiente de partición fue satisfactoria. El resultado experimental para el 2-FBOH es comparable al reportado en bibliografía y a los obtenidos por software predictivos, ya que los valores de K_{ow} determinados por este método, expresados en logaritmos, deben tener un rango de error de ($\pm 0,3$) unidades (OECD, 1989).

Referencias

- 1) Sangster, J., Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1997.
- 2) Leo, A; Hansch, C.; Elkins, D., Partition coefficients and their uses, Chem. Rev. 1971, 71, 525.
- 3) Tiejun Cheng, Yuan Zhao, Xun Li, Fu Lin, Yong Xu, Xinglong Zhang, Yan Li, and Renxiao Wang, Luhua Lai; Computation of Octanol-Water Partition Coefficients by Guiding an Additive Model with Knowledge, China, 2007.
- 4) Stephen G. Machatha, Samuel H. Yalkowsky; Comparison of the octanol/water partition coefficients calculated by ClogP®, ACDlogP and KowWin® to experimentally determined values, International Journal of Pharmaceutics Volume 294, Issues 1–2, 27 April 2005, Pages 185-192.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H6 - ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y PROPIEDADES DEL SOLVENTE EN LA SOLUBILIDAD DE SULFAMETOXAZOL

Melo Gisela; Filippa Mauricio, Lanaro Verónica, Davin Virginia y Gasull Estela

Área de Química Física. FQByF. Universidad Nacional de San Luis. San Luis. Argentina.

email: esgasu@unsl.edu.ar

Introducción: La absorción de drogas desde una forma sólida farmacéutica después de una administración oral depende, entre otros y como un factor importante, de su disolución o solubilidad en condiciones fisiológicas. El conocimiento de las variables que modifican la solubilidad (S) y su dependencia redonda, en consecuencia, en el mejoramiento de las formas farmacéuticas. Entre estas variables, las características propias del solvente (permitividad, capacidad de donar protones, polaridad, etc.) y la temperatura son determinantes.

En este trabajo se analizó la influencia de: la permitividad y parámetros del solvente, y de la temperatura sobre la solubilidad de sulfametoxazol (SMX), un antibiótico bacteriostático usado frecuentemente para el tratamiento de infecciones urinarias. Se obtuvieron además, las propiedades termodinámicas que están involucradas en el proceso de solubilización.

Resultados y Conclusiones: La solubilidad de SMX (S_{SMX}) se determinó en 14 solventes de distinta naturaleza en el intervalo de temperatura de 292-308 K. Para tal fin, se colocó un exceso de SMX en tubos que contenían los solventes. Estos sistemas se mantuvieron con agitación a temperatura constante durante 72 horas, utilizando un agitador SI Lab Companion 300R. Las concentraciones de SMX se determinaron mediante lecturas de absorbancia a 269,8 nm ($\epsilon = 17119 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) usando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 160A y empleando metanol como solvente. Se tomó una alícuota filtrada del sobrenadante realizando las diluciones apropiadas.

Analizando los resultados obtenidos se encontró que tanto la permitividad del medio (ϵ) como la polaridad del solvente (π^*) tienen una influencia positiva sobre la S (se consideraron todos los solventes excepto el agua). Las ecuaciones que vinculan estos parámetros de solvente y la S_{SMX} son:

$$S_{SMX} = 1,90 \cdot 10^{-3} \epsilon^2 - 4,95 \cdot 10^{-2} \epsilon + 0,29 \quad (R^2 = 0,89) \text{ y } S_{SMX} = 5,01 \pi^{*2} - 3,45E \pi^* + 0,56$$

($R^2 = 0,97$), respectivamente. Sin embargo, la capacidad donora y aceptora de hidrógeno de los solventes (α y β) no tienen un vínculo claro con la S_{SMX} .

El incremento de la temperatura aumenta la S_{SMX} en todos los casos. Utilizando la ecuación de Van't Hoff modificada (1) se obtuvieron las propiedades termodinámicas del proceso de S_{SMX} . Se determinó que, excepto en DMF y DMSO, éste es no espontáneo y endotérmico y que ΔS es, en todos los solventes, positivo. Respecto de las contribuciones entálpicas y entrópicas al ΔG de solución, resultaron ser similares entre ellas, siendo levemente superiores las entálpicas ($\cong 59\%$).

Referencias

- 1) R.R. Krug, W.G. Hunter, R.A. Grieger, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2335–2341.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H7 - SOLUBILIDAD DE MELOXICAM: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LOS PARÁMETROS DE SOLVENTE

Melo Gisela, Castro Gabriela, Filippa Mauricio, Gasull Estela y Almandoz Cristina.

Área de Química Física. FQByF. Universidad Nacional de San Luis. San Luis.
Argentina.

email: mcalman@unsl.edu.ar

Introducción: Meloxicam (MLX) es un antiinflamatorio no esteroide, actúa reduciendo las sustancias que en el cuerpo causan inflamación, dolor y fiebre. Generalmente está indicado para el tratamiento del dolor e inflamación causados por la osteoartritis o artritis reumatoide en adultos y en niños de más de 2 años. Se administra por vía oral, aunque también puede indicarse por vía intramuscular o rectal. Cualquiera sea su vía de administración, en primer lugar éste debe disolverse para ser absorbido, en consecuencia, la solubilidad del MLX juega un rol importante en su biodisponibilidad. Por lo cual, conocer la solubilidad y las variables que tienen mayor incidencia en ésta es fundamental para el diseño de formas farmacéuticas, su preparación y formulación. En este trabajo se estudió la solubilidad de MLX en distintos solventes en el rango de 292 a 308 K, empleando Relaciones Lineales de Energía Libre de Solvatación (LSER). Asimismo, fue posible calcular propiedades termodinámicas del proceso de disolución.

Resultados y Conclusiones: La solubilidad molar del MLX (S_{MLX}) se determinó en 17 solventes próticos y no próticos. Para su determinación, se prepararon sistemas heterogéneos en los que un exceso de MLX se adicionó a sendos tubos conteniendo cada uno de ellos solvente grado espectroscópico. Estas mezclas se colocaron en un agitador (SI Lab Companion 300R) durante al menos 72 h a cada una de las temperaturas ensayadas dentro del rango indicado. Posteriormente, se analizó la concentración del sobrenadante filtrado mediante espectroscopia UV-visible (Shimadzu 160A) a 364 nm usando metanol como solvente.

La S_{MLX} a 298K varía entre $1,6 \cdot 10^{-6}$ M en agua a 0,22 M en dimetilsulfóxido. En todos los solventes estudiados la solubilidad aumentó con el aumento de la temperatura. La ecuación del $\log S_{MLX}$ en función de los parámetros empíricos del solvente muestra que ésta se relaciona directamente con la polaridad del solvente (π^*) e inversamente con el coeficiente de Hildebrand con una contribución del 62% y 38% respectivamente a 292K y siendo de 73% y 27% a 308K. Es importante destacar que el proceso de solubilización se ve influenciado por un valor negativo (-3,7-4,1) que depende exclusivamente de propiedades intrínsecas de MLX.

A 298K: $\log S_{MLX} = -3,716 (\pm 0,453) + 4,172 (\pm 0,837) \pi^* - 2,433 (\pm 0,368) (\delta_H^2/1000)$

Por otro lado, a partir del análisis de las gráficas de $\ln S$ en función de la recíproca de la temperatura absoluta para cada solvente, se obtuvieron las propiedades termodinámicas involucradas en el proceso de disolución. En todos los casos el proceso es no espontáneo, endotérmico y los valores del ΔS son positivos.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H8 - FORMACIÓN Y ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE COMPLEJOS DE VAN DER WAALS ENTRE ÓXIDO NITROSO Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Bianco M. Victoria, Arango Hoyos Bryan E., Romano Rosana M. y Della Védova Carlos O.

CEQUINOR (CONICET-UNLP, asociado a CIC), Blvd. 120 N° 1465, La Plata, (1900),
Argentina.
carlosdv@quimica.unlp.edu.ar

Introducción. Los complejos moleculares resultan de fundamental importancia como precursores de reacciones químicas y/o fotoquímicas. Es por esta razón que se han denominado a estas especies como -complejos prerreactivosl y se ha demostrado que los mismos direccionan las reacciones favoreciendo la formación de los productos. La espectroscopia IR de matrices de gases inertes a temperaturas criogénicas constituye una metodología ideal para el estudio de complejos moleculares. Esto se debe a que el aislamiento de una especie en una matriz rígida e inerte disminuye las interacciones intermoleculares y las bajas temperaturas (menores a 15 K) minimizan las componentes rotacionales de los espectros vibracionales. Como consecuencia de estos dos efectos, los espectros IR de matrices presentan absorciones mucho más agudas que los espectros IR en otras fases, permitiendo la diferenciación de las señales debida a un complejo molecular de las correspondientes a los monómeros que lo originan, que en muchos casos se encuentran muy cercanas.

Resultados y conclusiones. En este trabajo se presenta la formación y caracterización vibracional de complejos formados entre el óxido nitroso, N_2O , y el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , en matriz de Ar sólido. El óxido nitroso fue preparado por reacción entre $NaNO_2$ y NH_3OHCl y aislado y purificado mediante técnicas de vacío. El peróxido de hidrógeno en fase gaseosa es inestable, por lo cual debió ser preparado in-situ. Para ello se sintetizó un aducto sólido 1:1 entre agua oxigenada y urea. Este aducto, relativamente estable a temperatura ambiente, libera H_2O_2 al ser calentado a aproximadamente 70 °C. Las posibles estructuras de complejos moleculares 1:1 $N_2O:H_2O_2$ se estudiaron por métodos computacionales empleando el modelo B3LYP/6-311++G(d,p). Se optimizaron dos estructuras: una en la que la interacción se produce entre un par de electrones libres del átomo de nitrógeno terminal del N_2O y el orbital antiligante del enlace O-H y otra en la que el N_2O interacciona a través del átomo de oxígeno. Se simularon los espectros vibracionales teóricos de los dos complejos demostrándose que corresponden a mínimos sobre la hipersuperficie de energía potencial. Estos complejos resultaron además más estables que los monómeros aislados. En los espectros IR experimentales de las matrices formadas se identificaron absorciones que pueden asociarse con la formación de estos complejos.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP, al CONICET y a la ANPCyT por el apoyo financiero.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H9 - EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL SISTEMA TERNARIO (METANOL + P- XYLENO + ISOCTANO) A PRESION CONSTANTE.

Veliz Jonatán Hernán y Gramajo Mónica Beatriz.

Laboratorio de Físicoquímica- INFNOA- CONICET- UNT
mgramajo@herrera.unt.edu.ar

Introducción

Se estudia el equilibrio de las fases de los sistemas que contienen hidrocarburos y compuestos oxigenados [1], $\{w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_8\text{H}_{10} + w_3 \text{ C}_8\text{H}_{18}\}$ a $T = (303.15 \text{ y } 308.15) \text{ K}$ y presión atmosférica. La cuantificación de todos los componentes en las fases conjugadas se hizo por cromatografía en fase gaseosa mediante el método de estándar interno.

Palabras Claves: Equilibrio; Líquido-líquido; Metanol; p-xileno; Isooctano.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los datos experimentales de equilibrio para el sistema ternario a las distintas temperaturas.

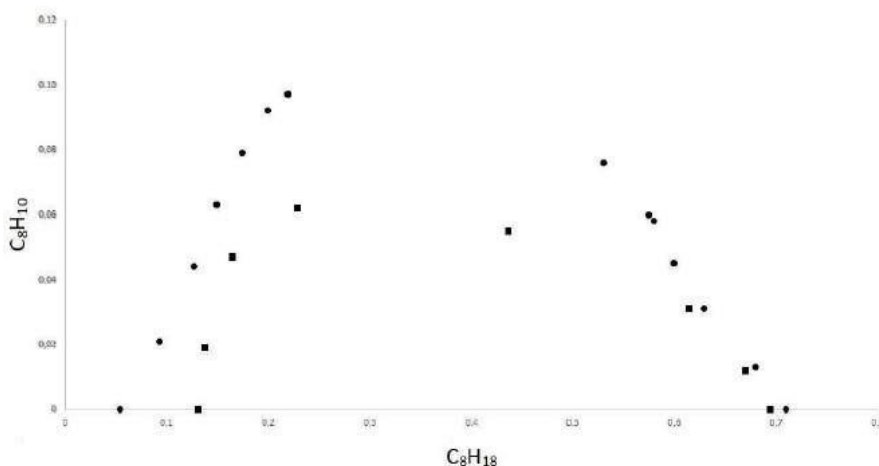


Figura 1. Equilibrio líquido líquido del sistema ternario $\{w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_8\text{H}_{10} + w_3 \text{ C}_8\text{H}_{18}\}$ a $T = \{303.15 (\bullet), 308.15 (\blacksquare)\} \text{ K}$.

Conclusión

El ELL del sistema ternario $\{w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_8\text{H}_{10} + w_3 \text{ C}_8\text{H}_{18}\}$ fue investigada a $T = (303.15 \text{ y } 308.15) \text{ K}$ encontrándose que cuando aumenta la temperatura aumenta la solubilidad en el sistema ternario.

Bibliografía

1. Gramajo, M. B., et.al. 2013. Liquid-liquid equilibria of methanol + toluene + methylcyclohexane at 278.15, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15 and 303.15 K. J. Solution. Chem. 42, 2025-2033.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H10 - EQUILIBRIO DEL SISTEMA TERNARIO (METANOL + BENCENO + ISOCTANO) A 303.15 K Y 308.15 K A PRESION ATMOSFERICA.

Veliz Jonatán Hernán y Gramajo Mónica Beatriz.

Laboratorio de Físicoquímica- INFNOA- CONICET- UNT
mgramajo@herrera.unt.edu.ar

Introducción

Se estudia el ELL del sistema ternario Metanol + Benceno + Isooctano. Los datos experimentales de líneas de unión del sistema ternario se obtuvieron a 303.15 K y 308.15 K. El procedimiento experimental utilizado es el mismo que el reportado en un trabajo previo [1].

Palabras Claves: Equilibrio; Líquido-líquido; Metanol; Tolueno; Hexano.

Resultados y discusión

La Figura 1 muestra los datos experimentales de equilibrio para el sistema ternario a las distintas temperaturas.

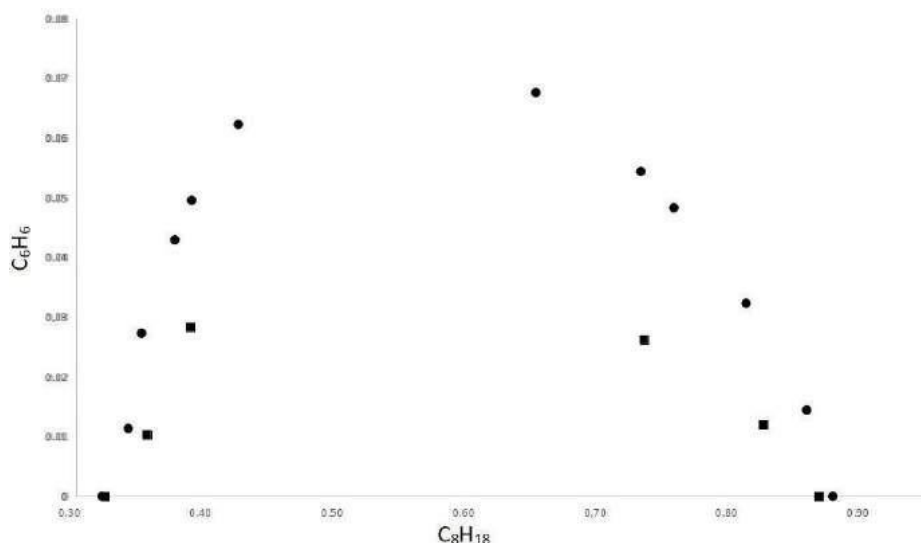


Figura 1. Equilibrio líquido-líquido del sistema ternario $\{w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_6\text{H}_6 + w_3 \text{ C}_8\text{H}_{18}\}$ a $T = \{303.15 (\bullet), 308.15 (\blacksquare)\}$ K.

Conclusión

El ELL del sistema ternario $\{w_1 \text{ CH}_4\text{O} + w_2 \text{ C}_6\text{H}_6 + w_3 \text{ C}_8\text{H}_{18}\}$ fue investigada a $T = (303.15 \text{ y } 308.15) \text{ K}$. Los resultados experimentales muestran que la solubilidad aumenta conforme aumenta la temperatura.

Referencias

- 1) Gramajo, M. B., et al. 2002. Liquid-liquid Equilibria of Ternary and Quaternary Systems Including 2, 2, 4- Trimethylpentane, Benzene, ethanol, and water at 303.15 K. Sep. Sci. Technol. 37, 245-260.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H11 - ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LOS SISTEMAS $\text{LiCoO}_2\text{-C}$ Y $\text{LiCoO}_2\text{-C-Cl}_2$ PARA EVALUAR LA POTENCIAL RECUPERACIÓN DE LI Y CO A PARTIR DE LIBS AGOTADAS

González Peña, Yarivith C.¹, Barrios Torres, Oriana C.¹ Barbosa, Lucía I.^{1,2}, Orosco, Roberto P.⁴ y Gonzalez, Jorge A.^{1,2,3}.

1. Inst. de Inv. en Tec. Qca, INTEQUI-CONICET, Alte Brown 1455 (5700) SanLuis
2. Fac. de Qca. Bioqca. y Fcia. Universidad Nacional de San Luis
3. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo
4. Cent. de Inv. y Des. en Mat. Avanz. y Almac. de Energía de Jujuy (CIDMEJu)
yarithgon11@gmail.com

Introducción:

El uso abundante de baterías ion litio (LIBs) en una amplia variedad de dispositivos como así también su creciente uso en vehículos eléctricos generará un gran número de baterías agotadas, las cuales contienen, entre otros, metales valiosos tales como Li y Co presentes en la estructura del óxido LiCoO_2 , material catódico principal usado en las LIBs. En el presente trabajo se determinó la factibilidad termodinámica de los sistemas de reacción $\text{LiCoO}_2\text{-C}$ y $\text{LiCoO}_2\text{-C-Cl}_2$, a fin de evaluar la recuperación de Li y Co. Se calcularon las composiciones de equilibrio utilizando el método de minimización de energía libre mediante el software HSC entre 25 y 1000 °C.

Análisis termodinámico

Sistema $\text{LiCoO}_2\text{-C}$. La Fig 1 muestra que la formación de Li_2CO_3 es factible en todo el rango de temperatura. También está favorecida la formación de CoO , el cual a partir de 200 ° se reduce a Co metálico y el C evoluciona a $\text{CO}_2(\text{g})$; el cual se encuentra en equilibrio con $\text{CO}(\text{g})$ a partir de temperaturas superiores a 600 °C.

Sistema $\text{LiCoO}_2\text{-C-Cl}_2$. La Fig 2 muestra que el sistema reacciona favorablemente en todo el rango de la temperatura estudiado, generándose LiCl y CoCl_2 . Por encima de 700 °C esta favorecida la formación de $\text{CoCl}_2(\text{g})$.

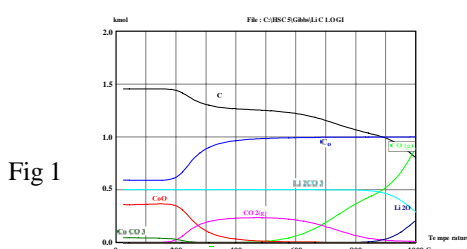


Fig 1

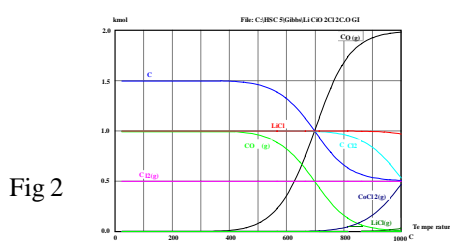


Fig 2

Conclusiones

El análisis termodinámico de los sistemas estudiados, muestra la factibilidad de extraer Litio y Cobalto a partir de LiCoO_2 . Los resultados indican que la reacción entre el LiCoO_2 y C en la práctica debería llevarse a cabo a temperaturas inferiores a 400 °C para evitar la formación de $\text{CO}(\text{g})$. Con respecto a la reacción entre el LiCoO_2 y C en atmósfera de Cl_2 , debería llevarse a cabo temperaturas inferiores a 700 °C para evitar la pérdida de CoCl_2 por volatilización.

Referencias

- 1) Outokumpu Research, *HSC Chemistry for windows version 5.1*, 1994.
- 2) Meshram, P., Pandey, BD, y Mankhand, TR (2015). *Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects*. Waste Management, 45, 306-313.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

H12 - ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DEL COMPORTAMIENTO ESPECTROSCÓPICO UV-VISIBLE DE MEBENDAZOL EN SOLVENTES PUROS.

Elbio Saidman¹, M. Cristina Almandoz², Matias I.
Sancho² y Marcela Longhi³.

1. Laboratorio de control de Calidad de Medicamentos. FQByF. Universidad Nacional de San Luis. San Luis. Argentina.
2. Área de Química Física. FQByF. Universidad Nacional de San Luis. San Luis. Argentina. email: misancho@unsl.edu.ar
3. Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. UNITEFA-CONICET. Córdoba. Argentina.

Introducción. Mebendazol (MBZ) es un fármaco antihelmíntico usado frecuentemente en el tratamiento de infecciones de origen parasitario. El estudio de su solubilidad, estrechamente vinculada con las interacciones soluto-solvente, es de gran importancia en la preparación del fármaco. Una forma de analizar las interacciones en las inmediaciones de la molécula del soluto es observando el comportamiento espectroscópico del compuesto en solventes puros de distinta naturaleza y/o en mezclas binarias. Con esta finalidad, se aplican parámetros empíricos de los solventes para cuantificar separadamente las interacciones no específicas y específicas desarrolladas, empleando Relaciones Lineales de Energía Libre de Solvatación (LSER). En el presente trabajo se analizó el solvatocromismo de MBZ en solventes puros haciendo uso de diferentes modelos de LSER. Además se realizaron cálculos TD-DFT de los espectros de absorción UV-Visible de MBZ en solución y se compararon con los resultados experimentales.

Resultados y Conclusiones: El espectro de absorción de MBZ se registró en 15 solventes de diferente naturaleza a 25 °C. Se emplearon los modelos de Kamlet-Taft (KAT) y de Catalán para analizar cuantitativamente el efecto solvatocrómico y las interacciones soluto-solvente. Estos modelos vinculan el número de onda de máxima absorción del soluto (ν , cm^{-1}) con parámetros empíricos del solvente. El modelo de Catalán emplea parámetros tales como la capacidad de actuar como dador (SA) y aceptor (SB) de uniones hidrógenos, la polarizabilidad (SP) y la dipolaridad (SdP) del solvente. El modelo de KAT es similar al de Catalán, pero agrupa las interacciones no específicas en un solo parámetro (π^*). Haciendo uso de regresiones lineales múltiples, la mejor correlación se obtuvo con el modelo de Catalán:

$$\nu_{\text{máx}}(\text{MBZ}) = (35108 \pm 550) - (746 \pm 187) SB - (3597 \pm 695) SP - (344 \pm 166) SdP$$

($n=15$, $r = 0,911$). De esta ecuación se desprende que las contribuciones relativas de cada parámetro a los corrimientos espectrales de MBZ son 16% SB, 77% SP y 7% SdP. De esta manera, las interacciones no específicas entre soluto y solvente son las predominantes en el solvatocromismo observado.

Los espectros UV-Visible también fueron calculados por métodos PCM/TD-DFT empleando los funcionales B3LYP, M06-2x y PBE0, siendo este último el que mostró mejor coincidencia con los resultados experimentales. De acuerdo a estos resultados, la banda de máxima absorción de MBZ se debe a una transición HOMO-LUMO (76%) y una transición HOMO-2-LUMO (14%). La transición HOMO-LUMO es de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ con una componente de transferencia de carga intramolecular desde el carbamato imidazólico hacia la benzofenona.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

11 - ESTUDIO TEÓRICO COMPARATIVO DE ACETILACIÓN DE ALCOHOLES CATALIZADA POR IONES Zn^{2+}

Scaglieri Silvana¹, Dalmasso Pablo¹ y Manca Lorena¹

¹CIQA - Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental.
Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba. Córdoba, Argentina.
scaglieri@quimica.frc.utn.edu.ar

Introducción

La acetilación de alcoholes es de gran interés por la utilidad de sus productos de reacción dentro de la industria química y porque constituye una de las transformaciones más usadas en síntesis orgánica, ya que proporciona un medio eficiente para la protección de grupos hidroxilos en procesos sintéticos.

La acetilación de alcoholes es una reacción de sustitución nucleofílica sobre carbono insaturado, siendo el nucleófilo el propio alcohol. Esta reacción puede ser catalizada por ácidos de Lewis. Se han llevado a cabo estudios experimentales de acetilación de alcoholes empleando iones metálicos [1].

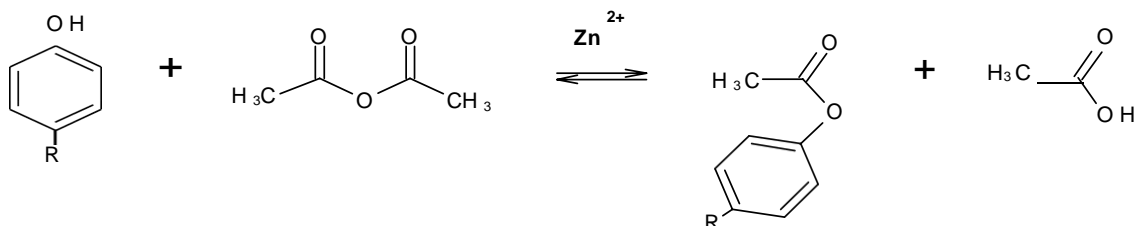
El objetivo de este trabajo consiste en efectuar un estudio teórico comparativo de la reacción de acetilación de fenol y p-metilfenol catalizada por iones Zn^{2+} , a través del análisis de los correspondientes intermediarios de reacción.

La Figura muestra la reacción general de acetilación de fenol ($R=H$) y p-metilfenol ($R=CH_3$) con anhídrido acético, catalizada por iones Zn^{2+} , cuyos productos de reacción son: ácido acético y los ésteres acetato de fenilo y acetato de p-metilfenilo, respectivamente.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019



Resultados y Conclusiones

Para llevar a cabo el estudio teórico se emplearon los métodos DFT basado en la teoría de funcionales de densidad y dentro de este se utilizó el B3LYP. Se optó por la función de base 6-31G*. Para el cálculo de las correspondientes energías se empleó el método UFF - Universal Force Field, útil para sistemas inorgánicos.

Se obtuvieron energías de activación de 25.29 kcal/mol y 19.30 kcal/mol para la reacción de acetilación de fenol y de p-metilfenol respectivamente. La mayor reactividad del p-metilfenol frente a la acetilación se puede asociar al efecto dador de electrones ejercido por el grupo metilo sobre el anillo aromático, debido al efecto inductivo por diferencia de hibridación ($sp^3 \rightarrow sp^2$), que favorece la disposición electrónica por parte del oxígeno del alcohol, aumentando su nucleofilicidad.

Referencias Bibliográficas

- 1) Farhadi, S. y Panahandehjoo, S., *Appl. Catal., A.*, **2010**, 382, 293-302.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I3 - ANÁLISIS VIBRACIONAL Y COORDENADAS INTERNAS DE CLINDAMICINA

Romano Elida, Raschi Ana B. y Brandán Silvia A.

Cátedra de Química General, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. e-mail: elida@fbqf.unt.edu.ar

Introducción: El clorhidrato de clindamicina es un antibiótico semisintético de amplio espectro que se utiliza en las prácticas clínica y veterinaria. A la fecha, la asignación completa de todas las bandas observadas en su espectro de infrarrojo experimental no fue reportada y además su espectro Raman no fue publicado. En este trabajo se presentan los estudios de las propiedades estructurales y vibracionales de la base libre (**BL**), catión (**C**) y clorhidrato (**CH**) de clindamicina, combinando cálculos teóricos DFT con la metodología del campo de fuerza mecánico cuántico escalado [1]. La estructura molecular de las tres especies (**Figura 1**) se optimizaron en fase gas, usando el programa Gaussian 09, a nivel de Teoría B3LYP/6-31G*. Para las asignaciones completas de las tres especies se emplearon el espectro de IR disponible para la forma clorhidrato y los campos de fuerza escalados mediante el programa Molvib [2]. Además, para las tres especies propuestas, se predijeron los espectros Raman.

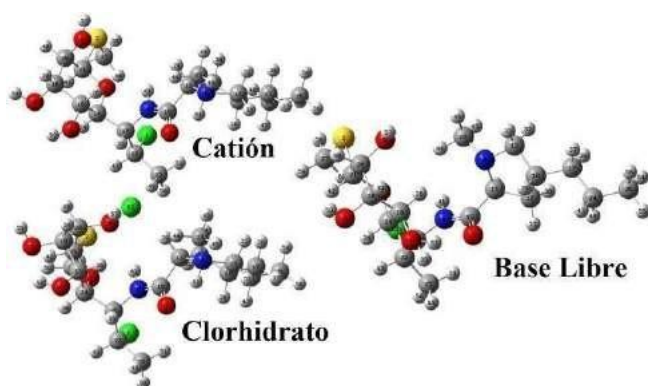


Fig. 1: Estructuras de las formas propuestas de Clindamicin

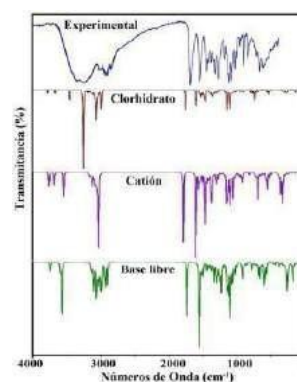


Fig. 2: FTIR de Clindamicin

Resultados: Las comparaciones de los parámetros geométricos calculados con los valores correspondientes experimentales [3] muestran razonables valores de RMSD para distancias y ángulos de enlace (0,163-0,131 Å; 2,21-1,65°). La comparación del espectro IR experimental con los calculados para todas las especies se observa en la **Figura 2**. **Conclusiones:** Se observa una muy buena concordancia en los parámetros geométricos y entre el espectro IR experimental [4] con los predichos para las tres especies propuestas de clindamicin. Se lograron las asignaciones completas de los 174, 177 y 180 modos normales de vibración para **BL**, **C** y **CH**, respectivamente.

Referencias:

- [1] G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3093-3099.
- [2] T. Sundius, *Vib. Spectrosc.* (29) 89-95.
- [3] K. Ravikumarand, B. Sridhar. *Acta Crystallographica, Section C, Crystal Structure Communications*. ISSN 0108-2701.
- [4] *JP XVI Infrared Reference Spectra*, 1823. [jp16e/000152482.pdf](http://pdb.nihs.go.jp/jp16e/000152482.pdf)



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

14 - ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LA ACETOGENINA SQUAMOCIN AISLADA DE EXTRACTO DE *ANNONA CHERIMOLIA*

José Ruiz Hidalgo^a, Adriana Neske^a, Maximiliano A. Iramain^b, Patricia E. Alvarez^c,
Patricio Leyton Bongiorno^d, Silvia A. Brandán^b

^aCátedra de Química orgánica III, ^bCátedra de Química General, ^cCátedra de Física I. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. ^dLaboratorio de Fotofísica y Espectroscopia Molecular N°401, Av. Universidad #330, Campus Curauma, Valparaíso, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Chile. E-mail: joserh16@yahoo.com.ar

Introducción: Squamocin, es una acetogenina bis-THF, γ -metil γ - α β -insaturada, aislada del extracto metanólico de *Annona cherimolia*. Presenta propiedades insecticida, citotóxica y antitumoral, entre otras [1,2,3]. Mientras que, una acetogenina análoga, motrilin puede funcionar como inhibidor de corrosión del acero al carbón en soluciones ácidas [4]. Teniendo en cuenta que su estructura aún no fue determinada experimentalmente, aquí se presenta el estudio estructural teórico de squamocin usando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) con el objetivo de conocer su estructura más estable, algunas propiedades estructurales y realizar las asignaciones de las principales bandas observadas en los espectros de Infrarrojo y Raman. La estructura más estable optimizada de squamocin en fase gas con el método híbrido B3LYP/6-31G* y el programa Gaussian 09 puede ser observada en la **Figura 1**. Además, con los programas NBO y AIM2000, se estudiaron las interacciones intramoleculares y las propiedades topológicas. Los espectros vibracionales se presentan en la **Figura 2**.



Figure 1. Estructura molecular de squamocin mostrando el enlace hidrógeno intramolecular formado.

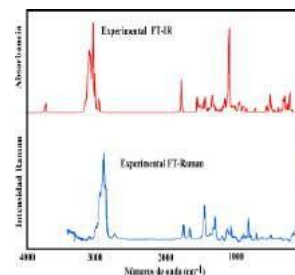


Fig. 2. Experimental FT-IR y FT-Raman de squamocin.

Resultados: Los estudios AIM han revelado la formación de un enlace hidrógeno intramolecular (Fig.1), que le confiere a squamocin una alta estabilidad.

Conclusiones: Se asignaron las principales bandas observadas en ambos espectros. Las comparaciones de los espectros experimentales de IR y Raman con los correspondientes predichos mostraron una muy buena concordancia.

Referencias

- 1) J.A. Bombasaro y col., *J. Mol. Struct.*, **2011**, 1003, 87-91.
- 2) Ruiz Hidalgo y col., *J. Agric. Chem. Environment*, **2016**, 5, 200-210.
- 3) H. Yang y col., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2009**, 19, 2199-2202.
- 4) P.E. Alvarez y col., *J. Ind. Engineering Chemistry*, **2018**, 58, 92-99.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

15 - CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE LA ACETOGENINA MOTRILIN AISLADA DE EXTRACTO DE *ANNONA* *CHERIMOLIA*

José Ruiz Hidalgo^a, Adriana Neske^a, Maximiliano A. Iramain^b, Patricia E. Alvarez^c,
Patricio Leyton Bongiorno^d, Silvia A. Brandán^b

^aCátedra de Química orgánica III, ^bCátedra de Química General, ^cCátedra de Física I. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. ^dLaboratorio de Fotofísica y Espectroscopia Molecular N°401, Av. Universidad #330, Campus Curauma, Valparaíso, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Chile. E-mail: joserh16@yahoo.com.ar

Introducción: Las acetogeninas anonáceas γ -metil γ - α β -insaturada, como motrilin, presentan propiedades insecticidas y citotóxicas [1] y recientemente fue reportada por nuestro grupo de investigación como un inhibidor de corrosión del acero al carbón en soluciones ácidas [2]. Aquí, se presenta la caracterización estructural y vibracional de motrilin combinando cálculos derivados de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) con los espectros de Infrarrojo y Raman, con el objetivo de estudiar algunas propiedades estructurales y realizar las asignaciones de las principales bandas observadas en los espectros vibracionales. En la **Figura 1**, se observa la curva de energía potencial con la estructura más estable de motrilin en fase gas optimizada con el método híbrido B3LYP/6-31G* y el programa Gaussian 09. Los orbitales fronteras fueron calculados para predecir su reactividad y con los programas NBO y AIM2000 se estudiaron las interacciones donador-aceptor y las propiedades topológicas.

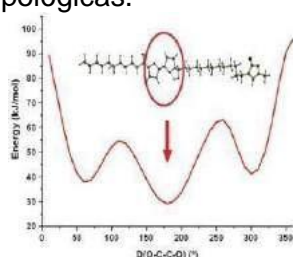


Fig. 1. Curva de energía potencial de motrilin.

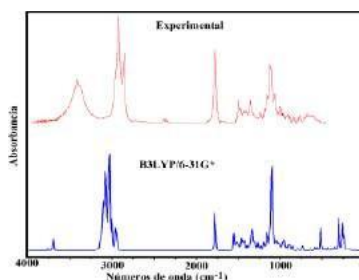


Fig. 2. FTIR de motrilin.

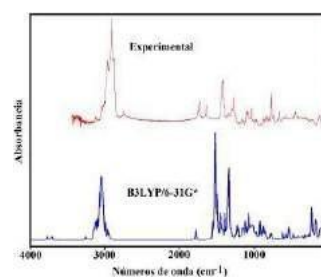


Fig. 3. FTRaman de motrilin.

Resultados: Motrilin presenta momento dipolar de 5,73 D y volumen en fase gas de 737.3 Å³. Los estudios AIM han revelado la formación de un enlace hidrógeno intramolecular y la diferencia de energía entre los orbitales fronteras sugiere una alta reactividad comparada con otra lactona, el ácido ascórbico [3]. Se observaron correlaciones razonables entre los espectros experimentales de IR y Raman y los correspondientes predichos, como se muestran en las **Figuras 2 y 3**.

Conclusiones: Las principales bandas observadas en ambos espectros fueron asignadas y los estudios NBO y AIM revelan la alta estabilidad de motrilin.

Referencias

- 1) Ruiz Hidalgo y col., *J. Agric. Chem. Environment*, **2016**, 5, 200-210.
- 2) P.E. Álvarez y col., *J. Ind. Engineering Chemistry*, **2018**, 5, 92-99.
- 3) L.C. Bichara y col., *J. Phys. Chem. A* 114, **2010**, 4997-5004.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I6 - MODELO PLS_DA PARA CLASIFICAR ACILHIDRAZONAS COMO INHIBIDORES DEL CARCINOMA DE COLON HUMANO HCT- 116

Rodríguez, María R.¹, Parajón-Costa, Beatríz S.¹, Gonzalez-Baró, Ana C.¹, Comelli,
Nieves C.²

¹CEQUINOR (CONICET, CCT- La Plata, UNLP), Dpto Qca-FCE (UNLP), Argentina.

²Centro de Investigaciones y Transferencia de Catamarca, CITCA-CONICET/UNCA,
4700 Catamarca, Argentina.

nccomelli@agrarias.unca.edu.ar

Introducción:

Estudios QSAR en áreas de la terapéutica humana son importantes ya que asisten al campo del descubrimiento y diseño de drogas, proporcionando medios para la detección rápida de nuevas especies líderes y la creación racional de bibliotecas de compuestos.

Por ser el cáncer la principal causa de muerte en el mundo, la búsqueda de nuevas drogas anticancerígenas demanda soluciones computacionales que asistan la investigación continua de efectivos agentes citotóxicos. En este trabajo se reporta el modelado cuantitativo de relación estructura actividad (QSAR) de la actividad antitumoral de 38 acilhidrazonas (1,2) contra la línea celular carcinoma de colon humano (HCT-116) mediante descriptores de reactividad inductivos y derivados de la Teoría del Funcional de la Densidad (3). Para el análisis causal de clasificación multivariado, calibrado y validación del modelo final se utilizó el método Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (siglas en inglés PLS-DA) y procedimientos de validación cruzada.

Resultados y conclusiones:

El modelo desarrollado con dos variables latentes mostró adecuada clasificación. El mismo, describió el 91% de la varianza total de la información molecular y de bioactividad relacionada y permitió una clasificación categórica correcta del 86% de la potencia inhibitoria de crecimiento, tanto en el conjunto de calibración como en el de validación. La precisión de las predicciones, en términos de clases de potencia citotóxica, demuestra la importancia de la electronegatividad de los átomos más susceptibles al ataque nucleofílico, la dureza local de los átomos más sensibles al ataque electrofílico y la presencia de sustituyentes atómicos con efecto inductivo donador de electrones en las moléculas, para describir los aspectos intra e intermoleculares que son relevantes para la actividad anticancerígena de las acilhidrazonas. Por su parte, la apropiada predicción de la potencia citotóxica de un conjunto de moléculas diferenciada pero biológicamente activas reveló la utilidad del modelo como herramienta cuantitativa para el diseño y búsqueda racional de nuevas moléculas con propiedades antiproliferativas.

Referencias:

- 1) Savini, L., Chiasserini, L., Travagli, V., Pellerano, C., Novellino, E., Cosentino, S., Pisano, M. B., *Eur. J. Med. Chem.*, **2004**, 39, 2, 113-122.
- 2) Cardoso, L.N.F., Nogueira, T.C.M., Rodrigues, F.A.R. et al. *Med. Chem. Res.* **2017**, 26, 1605-1608
- 3) Cherkasov, A., *Curr. Comput. Aided Drug*, **2005**, 1, 21-42.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

17 - SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICO DE UN DERIVADO DEL 1,8-CINEOL

Carolina Galvez², María del H. Loandos², Margarita Villecco², Diego M. Gil¹

¹INQUINOA (CONICET-UNT). Instituto de Química Física. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. UNT. San Lorenzo 456. T4000CAN.S.M. de Tucumán. Argentina.

²Instituto de Química Orgánica. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. UNT. Ayacucho 471. T4000INI. S.M. de Tucumán. Argentina.

e-mail: carolinaelizabethgalvez@gmail.com

Introducción: El éter monoterpénico 1,8-cineol, conocido como *cineol* o *eucaliptol*, está ampliamente difundido en el reino vegetal, siendo el principal constituyente de numerosos aceites esenciales [1]. Farmacológicamente se le atribuye los efectos antiinflamatorios, descongestivos y antibacterianos observados en los aceites de eucaliptus [1,2]. Su abundancia natural lo convierte en un interesante precursor para la obtención de derivados con propiedades farmacológicas y biológicas. En la siguiente comunicación se presenta la síntesis, caracterización estructural y espectroscópica del (\pm)-9-hidroxi-1,8-cineol (9-CIN).

Resultados: La síntesis del 9-CIN se realizó a partir del abundante y económico monoterpeno *R*(+)-limoneno, de acuerdo a un método reportado previamente [2]. El 9-CIN fue obtenido como sólido blanco con el 85% de rendimiento y caracterizado por espectrometría de masas, espectroscopias FTIR, Raman, UV-Vis y Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C. En este trabajo se reportan los cálculos químico-cuánticos que complementaron las medidas experimentales. Los parámetros geométricos, frecuencias vibracionales, transiciones electrónicas y desplazamientos químicos de RMN obtenidos teóricamente usando métodos DFT y diferentes conjuntos de funciones base, muestran muy buena concordancia con los datos experimentales. La conformación más estable del 9-CIN indica que la estructura se encuentra fuertemente estabilizada mediante un enlace de hidrógeno intramolecular entre el hidroxilo ubicado en posición 9 y el oxígeno del grupo éter, con una distancia O-H...O(éter) de 2,112 Å. El rol de las interacciones intramoleculares e hiperconjugativas, las cuales son responsables de la estabilidad de la molécula, se estudiaron mediante el análisis de los orbitales naturales de enlace(NBO).

Conclusiones: El enlace de hidrógeno intramolecular es de suma importancia para la estabilización de la conformación más estable observada para el 9-CIN, tal como lo predicen los valores de energía libre y de la energía de interacción hiperconjugativa LP O(éter) \rightarrow ζ^* O-H, determinada mediante NBO. Además, se observó muy buena concordancia entre las medidas experimentales y las determinadas mediante cálculos químico-cuánticos.

Referencias:

[1] M.B. Villecco, J.V. Catalán, M.I. Vega, F.M. Garibotto, R.D. Enriz, C.A.N. Catalán, Nat. Prod. Commun. 3 (2008) 303-312.

[2] M.H. Loandos, M.B. Villecco, E. Burgueño-Tapia, P.J. Nathan, C.A.N. Catalán, Nat. Prod. Commun. 4 (2009) 1537-1545.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

18 - CAMPO DE FUERZAS ESCALADO PARA LA MOLÉCULA 5-METILHIDANTOINA

Maturano L. V.¹, Tótaró R. M.², Varetti E. L.³ y Fernández, L. E.⁴

¹Instituto de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000 Tucumán, Argentina.
E-mail: valmaturano@gmail.com

²Facultad de Agronomía y Zootecnia, Universidad Nacional de Tucumán, Avda. Roca 1900, 4000 S. M. de Tucumán, Argentina

³Centro de Química Inorgánica (CONICET-UNLP), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900 La Plata, Argentina.

⁴Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456, 4000 Tucumán, Argentina.

Introducción

Como parte de nuestros estudios sobre las propiedades estructurales y vibracionales de derivados hidantoicos se presentan en este trabajo las constantes de fuerza internas de la 5-metilhidantoína ($C_4H_6N_2O_2$).

Según nuestro conocimiento no existe en la literatura información sobre el campo de fuerzas de esta molécula, de allí nuestro interés en realizar aportes en este sentido.

Este derivado de la hidantoína (imidazolidin-2,4-diona) posee el grupo metilo unido al átomo de carbono ubicado en la posición 5 del anillo hidantoico.

Resultados y Conclusiones

Se calcularon la estructura optimizada y frecuencias vibracionales para la molécula en estudio empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con la aproximación B3LYP/6-31++G(d,p). Los cálculos fueron realizados para la molécula aislada empleando el Programa Gaussian 03 (1).

Los cálculos vibracionales se realizaron con el fin de revisar las frecuencias de los modos normales de vibración y sus asignaciones publicadas (2). Los datos revisados se usaron para la definición del campo de fuerzas escalado (SQM), a fin de obtener las correspondientes constantes de fuerza para la molécula en estudio.

El valor de RMSD (desviación cuadrática media entre las frecuencias calculadas y experimentales) inicial de 66 cm^{-1} decrece a 6 cm^{-1} , luego de definir el campo de fuerzas SQM.

Para el tratamiento matemático de las constantes de fuerza que conducen al campo de fuerzas SQM se usó el programa FCARTP, desarrollado por Collier(3).

Se analizan los valores de las constantes de fuerza internas obtenidas teniendo en cuenta los parámetros estructurales correspondientes.

Referencias

- 1) Frisch M.J. et al. Program Gaussian 03, Revision A.1; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, U.S.A., **2003**.
- 2) Nogueira, B., Ildiz, G., Canotilho, J., Eusébio, M. E., Henriques, M., Paixao J., Fausto R., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121, 5267-5279.
- 3) Collier W.B. Program FCARTP (QCPE #631), Department of Chemistry, Oral Roberts University, Tulsa, OK, USA, **1992**.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

19 - CONSTANTES DE FUERZA DE LA MOLÉCULA 1-METILHIDANTOINA

Coronel A. del C.¹, Maturano L. V.¹, Varetti E. L.² y Fernández, L.E.³

¹Instituto de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000 Tucumán, Argentina.
E-mail: angelinacoronel@gmail.com

²Centro de Química Inorgánica (CONICET-UNLP), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900 La Plata, Argentina.

³Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456, 4000 Tucumán, Argentina.

Introducción

En este trabajo enfocamos nuestro interés en la obtención de las constantes de fuerza internas de la molécula 1-metilhidantoina ($C_4H_6N_2O_2$). Para ello se ha combinado la información experimental disponible en la literatura con los resultados de la Química Cuántica, aplicando el método del campo de fuerzas escalado (SQM).

Las hidantoinas (imidazolidin-2,4-diona) están formadas por un anillo de cinco miembros tipo imidazol con grupos carbonilo ubicados en las posiciones 2 y 4. El derivado de la hidantoina en estudio posee el grupo metilo unido al átomo de nitrógeno ubicado en la posición 1 del anillo hidantoico.

Resultados y Conclusiones

Se calcularon los parámetros estructurales y frecuencias vibracionales para la molécula 1-metilhidantoina usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con la combinación de cálculo B3LYP/6-31++G(d,p). Los cálculos fueron realizados para la molécula aislada empleando el Programa Gaussian 03 (1).

Los parámetros geométricos calculados muestran una buena concordancia con los datos experimentales encontrados en la literatura (2).

La molécula 1-metilhidantoina posee simetría C_s (con un H del grupo CH_3 localizado en el plano del anillo) y 36 modos normales de vibración (23 A' y 13 A'').

Las asignaciones de las bandas observadas en los espectros experimentales publicados (3) fueron confirmadas por los cálculos y fueron usadas como base para la aplicación del método del campo de fuerzas escalado (SQM). El valor de RMSD (desviación cuadrática media) inicial de 50 cm^{-1} decrece luego de aplicar el método SQM a 4 cm^{-1} .

Se correlacionan los valores de las constantes de fuerza internas, como parámetros característicos de cada enlace químico, con los parámetros estructurales teóricos y experimentales.

Referencias

- 1) Frisch M.J. et al. Program Gaussian 03, Revision A.1; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, U.S.A., **2003**.
- 2) Puszynska-Tuszkankow, M., Daszkiewicz, M., Maciejewska, G., Staszak, Z., Wietrzyk, J., Filip, B., Cieslak-Golonka, M., *Polyhedron*, **2011**, 30, 2016-2025.
- 3) Nogueira B., Ildiz, G., Canotilho, J., Eusebio E., Fausto R., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 5994-6008.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I10 - ELUCIDANDO EL EFECTO DE CARGA IMAGEN EN LA DEPOSICIÓN DE Cu^+ SOBRE $\text{Au}(100)$

Colombo, Estefania^{1*}; Belletti, Gustavo¹; Schmickler, Wolfgang² y Quaino, Paola¹

¹Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET–UNL), Santa Fe, Argentina

²Institute of Theoretical Chemistry, Ulm University, D-89069 Ulm, Germany

*ecolombo@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La disolución y deposición de metales son eventos fundamentales para los procesos electroquímicos y resultan de gran importancia práctica. Estos eventos constituyen la base del funcionamiento de algunos tipos de baterías, como por ejemplo las baterías de litio, las cuales alimentan diversos dispositivos electrónicos y una creciente flota de vehículos eléctricos. Sin embargo, la tecnología de la batería de litio se acerca a la cantidad máxima de energía que puede almacenarse por volumen, por lo que es importante explorar nuevas químicas de baterías que puedan proporcionar más energía a un menor costo.

Resultados

En una primera instancia de estudio de un sistema de deposición metálica, resulta necesario elucidar los efectos de redistribución de carga que se evidencian en la superficie en respuesta al acercamiento del ión. Este fenómeno se estudia mediante el análisis de carga imagen inducida en la superficie por parte del ión que se deposita. En el presente trabajo se abordó esta temática, mediante el modelado con dinámica molecular clásica para analizar los cambios de carga superficiales ocurridos cuando se aproxima un ión Cu^+ a un electrodo de $\text{Au}(100)$, analizando de manera comparativa con el caso de deposición de Cl^- sobre la misma superficie¹. Para ello, se modelaron los sistemas adoptando una metodología¹ que habilita a evaluar los efectos de polarización instantánea inducida en las superficies, por medio de un potencial polarizable simple, compatible y preciso, que consiste en un potencial de Lennard-Jones y un par electrón-núcleo armónicamente acoplado para cada átomo de la superficie metálica. Este modelo reproduce la carga imagen del ión que se adsorbe en la superficie, así como las propiedades de superficie, material masivo e interfase.

Los resultados muestran que la interacción catión-superficie es de mayor alcance que la interacción anión-superficie, atribuyéndose la misma a una redistribución electrónica superficial provocada la carga imagen del ión correspondiente.

Conclusiones

Se logró simular y entender el efecto de carga imagen en la deposición de Cu^+ sobre una superficie de $\text{Au}(100)$, que constituye la primera etapa de evaluación de un sistema mucho más amplio que incluye distintos tipos de materiales de electrodo y la incorporación de sistemas iónicos complejos. En base a esto, se pretende diseñar nuevos materiales para lograr un mejor rendimiento en baterías.

Referencias

1) Geada, I. L.; Ramezani-Dakhel, H.; Jamil, T.; Sulpizi, M.; Heinz, H. *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 716.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

111 - MODELADO DE BURBUJAS DE ESCALA NANOMÉTRICA GENERADAS ELECTROQUÍMICAMENTE

Gadea Esteban D.¹, Perez Sirkin Yamila A.¹, Scherlis Damián A.¹ y Molinero Valeria².

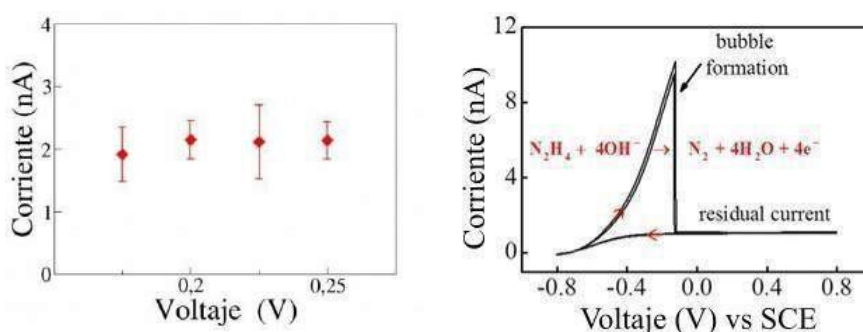
¹DQIAyQF/INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Buenos Aires (C1428EHA) Argentina.

²Department of Chemistry, The University of Utah, 315 South 1400 East, Salt Lake City, UT 84112-0850, USA.

egadea@qi.fcen.uba.ar

Introducción: Las nanoburbujas superficiales se pueden definir como cavidades gaseosas de algunos nanómetros con forma de casquete esférico inmersas en una solución saturada del gas que las compone. Si bien este tipo de sistemas ha sido estudiado extensivamente por muchos grupos todavía no existe un consenso respecto al origen de algunas de sus características; por ejemplo su elevada estabilidad, su geometría y su mecanismo de nucleación¹. En particular el grupo del Dr. White, en la Universidad de Utah, ha logrado producir y estudiar las nanoburbujas individuales mediante el uso de nanoelectrodos de entre 2.5 y 90nm de diámetro². Los resultados de estos experimentos fueron la principal referencia a comparar con las simulaciones del presente trabajo. Para el modelado se utilizaron potenciales de grano grueso y un algoritmo híbrido entre Monte Carlo Cinético y Dinámica Molecular.

Resultados: Nuestro esquema es capaz de simular nanoburbujas estables que bloquean casi completamente el electrodo; se alcanza un estado estacionario cuando se balancea el flujo de partículas que difunden desde la superficie de la burbuja hacia la solución con la producción de gas en el área del electrodo que queda sin bloquear. La dependencia de la corriente con el potencial se puede observar en la siguiente figura (Izquierda: resultados de la simulación. Derecha: Respuesta experimental):



Conclusiones: Logramos simular la producción de nanoburbujas en estado estacionario controlando el potencial de electrodo. Observamos que a pesar de existir una aparente independencia de la corriente del sistema con el potencial aplicado existen diferentes estados estacionarios. Queda aún por responder cual es el mecanismo causante de una corriente residual tan robusta y si la producción de gas en el electrodo se encuentra limitada por difusión o por otros procesos.

Referencias: 1) Alheshibri, *Langmuir*, 32(43), 11086-11100.

2) Luo, *Langmuir*, 29(35), 11169-11175.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**112 - ESPECTROS DE FTIR Y UV-VISIBLE DE 2',4'-DIHIDROXICHALCONA
AISLADA DE PLANTA ZUCCAGNIA PUNCTATA CAV. (FABACEAE)**

Corrales Chahar F.^a, Alvarez P. E.^a, Zampini C.^b, Isla M. I.^b, Brandán S. A.^c

^aCátedra Física I, Instituto de Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471. Instituto de Química del Noroeste Argentino (CONICET-UNT).

^bFacultad de Ciencias Naturales e IML. Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 1469. Instituto de Bioprospección y Fisiología Vegetal (CONICET-UNT).

^cCátedra de Química General. Instituto de Química Inorgánica. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471. T4000INI San Miguel de Tucumán. Tucumán. Argentina.
e-mail: sbrandan@fbqf.unt.edu.ar

Introducción: Las chalconas presentan actividades antiinflamatorias, antioxidantes y antimicrobianas por lo que son especies de gran interés farmacológico y medicinal. Estas propiedades se atribuyen a los dobles enlaces conjugados y al sistema de electrones completamente deslocalizados de ambos anillos de benceno. Además, debido a los dos anillos aromáticos R1 y R2 unidos por una cadena alifática de tres carbonos R1-CO-CH=CH-R2 presentan una baja solubilidad acuosa y, por lo tanto, su uso en farmacología es limitado. En este trabajo se presenta el estudio estructural y la caracterización de 2',4'-dihidroxicalcona por espectroscopía de infrarrojo y ultravioleta visible. La estructura molecular de la chalcona se presenta en **Figura 1**.



Fig. 1: Estructura de 2',4'-dihidroxicalcona.

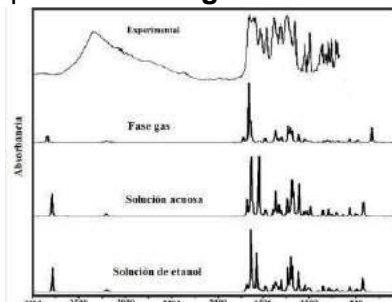


Fig. 2: FTIR de 2',4'-dihidroxicalcona.

Los espectros de infrarrojo predichos en fase gas y en soluciones de agua y etanol son comparados en **Fig. 2** con el correspondiente espectro experimental en fase sólida. La estructura teórica de chalcona fue optimizada en fase gas y en soluciones acuosa y de etanol con el método híbrido B3LYP/6-311++G** y el programa Gaussian 09. Los efectos del solvente fueron estudiados usando los modelos PCM y SMD mientras que las propiedades electrónicas y topológicas se analizaron con los programas NBO y AIM2000. Para la asignación vibracional se compararon el espectros experimental FTIR con el predicho en fase gas y con la metodología SQMFF y el programa Molvib.

Resultados: Las energías de solvatación resultaron de -101,60 kJ/mol en solución acuosa y de -93,88 kJ/mol en etanol. Se observaron buenas correlaciones entre los espectros experimentales IR y UV-visible de chalcona con los correspondientes predichos.

Conclusiones: Se presentan las completas asignaciones de las bandas observadas a los 84 modos normales de vibración esperados junto con las constantes de fuerza. Se observa una mayor solubilidad de la chalcona en solución acuosa.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I13 - IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODO MULTIESCALA TB-DFT PARA SIMULACIONES DE TRANSPORTE ELECTRÓNICO

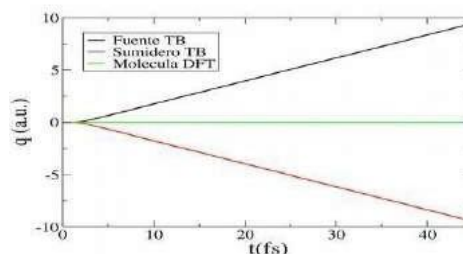
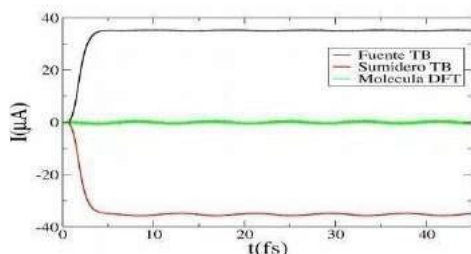
Bustamante Carlos M.¹, Sanchez Cristian G.², Scherlis Damian A.¹.

¹DQIAyQF/INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Buenos Aires (C1428EHA) Argentina.

²Nodo Simulaciones Numericas, Modelado y Sistemas Complejos - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - UNCU.
carlosmbqca@gmail.com

Introducción: A pesar de los muchos avances dentro del estudio del transporte electrónico en moléculas y nanoestructuras, el entendimiento de este fenómeno continua siendo un desafío teórico, computacional y experimental. Los esquemas teóricos mas usados recurren a funciones de Green de no equilibrio (NEGF), con costos computacionales elevados cuando se usan con métodos como DFT. En un intento de simplificar el costo computacional para el cálculo dentro del marco microcanónico, pero sin perder la rigurosidad de primeros-principios, hemos implementado en el código desarrollado en nuestro grupo, un método multiescala basado en el trabajo de Leiva y colaboradores [1]. En esta aproximación, los electrodos son modelados como nanocables unidimensionales semi-infinitos, representados mediante un modelo Tight Binding (TB) de acoplamiento entre vecinos cercanos, mientras que la molécula unida a los electrodos es representado por DFT. Al propagar la densidad en el tiempo, se aplica una diferencia de potencial sobre los electrodos, lo que fuerza el desplazamiento de la carga entreelectrodos.

Resultados: Luego de una meticulosa selección de parámetros para los electrodos TB, logramos obtener corrientes estacionarias en el tiempo para los sistemas estudiados (cadena de Hidrogeno, Carbono y Poliacetileno). En las siguientes figuras se puede observar un ejemplo de como varia la corriente y la carga de nuestros sistemas en el tiempo:



También se logró reproducir efectos de interferencia cuántica observada en moléculas de benceno, decaimiento de la conductancia por efecto túnel en Poliacetileno y se pudo estudiar los efectos de campos eléctricos sobre la conductancia del Poliacetileno.

Conclusiones: Esta nueva implementación, a pesar de su sencillez, muestra un gran potencial para el estudio de fenómenos de transporte electrónico sobre moléculas, sin perder la rigurosidad de DFT. También brinda la posibilidad de perturbar el sistema molecular sin afectar explícitamente los electrodos, lo cual explotamos para el estudio de efectos de campos eléctricos sobre cadenas de Poliacetilenos.

Referencias: 1) Paz. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 4539–4545.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

114 - MODELO DE CLÚSTER-10T PARA EL ESTUDIO TEÓRICO DE REACCIONES DE ACILACIÓN CON ÁCIDO ACÉTICO CATALIZADAS POR ZEOLITA H-ZSM-5

Corregidor, Pablo F.¹; Ottavianelli, Emilce E.²

¹Facultad de Ingeniería, ²Facultad de Ciencias Exactas, Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INQUI-UNSa-CONICET), Consejo de Investigaciones de la UNSa, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400 Salta, Argentina.
pccorregidor@unsa.edu.ar

Introducción. Las reacciones de acilación constituyen una importante herramienta de síntesis en la química orgánica, permitiendo obtener gran variedad de estructuras tales como cetonas y ésteres. Zeolitas como la H-ZSM-5 han demostrado poseer un importante papel en las mismas, actuando como catalizadores heterogéneos de tipo ácido, pudiéndose identificar una especie tipo zeolita-acilada como posible intermediario de reacción [1].

Objetivo. Nos proponemos estudiar el mecanismo de reacción para la generación de un intermediario zeolita-acetilada haciendo uso de métodos computacionales de cálculo, empleando para ello un modelo de clúster formado por 10 tetraedros TO₄ (clúster-10T) para modelar la interacción entre ácido acético (HAc) y la forma ácida de una zeolita ZSM-5.

Metodología. Los métodos QST2 y QST3 del paquete computacional Gaussian 03 se aplicaron para realizar una búsqueda estructural del estado de transición (ET) apropiado (B3LYP/6-311+G(d)). Con la estructura del ET se realizó un cálculo de Coordenadas Intrínseca de Reacción (IRC) empleando el método semiempírico AM1, optimizando las estructuras finales obtenidas en ambas direcciones (reverse y forward) a nivel DFT. El ET a considerar como adecuado es aquel que, presentando una única frecuencia imaginaria, puede reproducir el camino de reacción estudiado.

Resultados. Se pudo elucidar la posible estructura del ET, confirmada mediante la única frecuencia imaginaria obtenida y la cual reproduce las estructuras deseadas de los reactivos y productos mediante el cálculo IRC. Este último permite visualizar los siguientes acontecimientos: 1) la aproximación del C carbonílico del HAc al O del clúster que presenta el H ácido, 2) alejamiento del OH de HAc y del C carbonílico, 3) alejamiento del H ácido del clúster y 4) su aproximación al OH del HAc. De esta manera, los posibles productos del reordenamiento encontrado son la zeolita-acetilada y una molécula de agua. Todos estos acontecimientos ocurren de manera concertada. Por lo tanto, en concordancia con lo reportado por otros autores [2], el intermediario zeolita-acetilada actúa como una especie activa con capacidad de ceder grupos acilos en las reacciones de acilación catalizadas por H-ZSM-5.

Conclusiones. Se puso en evidencia el reordenamiento atómico que lleva a la generación del intermediario zeolita-acetilada, haciendo uso de un modelo de clúster-10T, reafirmando los resultados encontrados con un clúster-3T. De esta manera, el intermediario zeolita-acetilada se genera mediante un mecanismo de tipo concertado.

Referencias

[1] Kresnawahjuesa, O.; Gorte, R.J.; White, D., *J. Mol. Cat. A.* **2004**, 208,175–185.

[2] Corma, A; José-Climent, M.; García, H.; Primo, J. *Appl. Catal.* **1989**, 49,109–123.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

115 - ESTUDIO CONFORMACIONAL DE LA SILIBININA A EMPLEANDO MÉTODOS BASADOS EN LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Candia Yazmin de los Angeles, Martínez Medina Juan José, Okulik Nora Beatriz.

Universidad Nacional del Chaco Austral, P. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.
E-mail: juanjoc_mm09@yahoo.com.ar

Introducción

Los extractos de las flores y hojas del *Silybum marianum* (cardo mariano) se han utilizado durante siglos para tratar una amplia gama de trastornos del hígado y de la vesícula biliar. El extracto vegetal contiene una mezcla llamada silimarina, cuyos componentes principales son el flavonolignano silibinina A y su diastereoisómero silibinina B. El objetivo principal de este trabajo fue caracterizar el espacio conformacional de la silibinina A. En la literatura existen numerosos reportes de estudios estructurales y conformacionales de flavonoides similares empleando diferentes métodos. Sin embargo, no hay un criterio unificado respecto de cuál resulta más adecuado para este tipo de estudios. En este contexto, se decidió realizar una comparación de tres métodos basados en la teoría del funcional de la densidad para el cribado inicial de los confórmeros de dicho flavonoide.

Resultados

El estudio conformacional se inició con los procedimientos de rotación rígida (escaneos) empleando el método semiempírico PM6. Posteriormente, se seleccionaron dieciocho geometrías atendiendo criterios estructurales y energéticos y se reoptimizaron empleando un funcional híbrido con intercambio Hartree-Fock (B3LYP), un metafuncional híbrido con el gradiente de densidad de energía cinética (M06) y un funcional corregido de dispersión (B97D), con el conjunto de bases 6-31G*. Luego de la optimización de estas dieciocho geometrías, se procedió a la eliminación de duplicados y se seleccionan nueve confórmeros con una diferencia energética menor a 3 Kcal mol⁻¹. Para comparar el desempeño de los métodos en esta instancia de cribado se analizaron los principales ángulos diedros, las energías corregidas en el punto cero y la distribución de Maxwell-Boltzmann. Para avanzar sobre la caracterización del espacio conformacional se reoptimizaron estos nueve confórmeros en fase gaseosa a nivel B3LYP/6-311++G** y se demostró la existencia de siete confórmeros con una diferencia energética menor a 2 Kcal mol⁻¹. Esto indica que dichos confórmeros coexisten a temperatura ambiente y son los principales constituyentes del espacio conformacional de la silibinina A.

Conclusiones

Respecto del desempeño de los métodos, en los tres casos las diferencias energéticas permitieron seleccionar los mismos nueve confórmeros (dentro de 3 Kcal mol⁻¹) y descartar los demás. Esto nos permiten concluir que el empleo de cualquiera de los métodos evaluados resulta adecuado para el cribado de confórmeros en las etapas iniciales del estudio conformacional de flavonoides como la silibinina A. por otra parte, la caracterización del espacio conformacional de la silibinina A nos permitió concluir que, al menos, siete confórmeros son los componentes mayoritarios.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I16 - ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL COMPLEJO DE MAGNESIO(II) CON EL FLAVONOIDE CRISINA

Martínez Medina Juan José¹, Rodríguez Javier Luis¹ y Naso Luciana Gissella².

¹ Universidad Nacional del Chaco Austral, P. Roque Sáenz Peña, Chaco, Argentina.

² Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CONICET-UNLP), La Plata, Argentina.

E-mail: juanjoc_mm09@yahoo.com.ar

Introducción

La crisina es un flavonoide que puede encontrarse en muchos extractos de plantas y posee numerosas propiedades biológicas. El magnesio es un metal esencial para la vida ya que participa en una gran variedad de funciones metabólicas y fisiológicas. Previamente hemos sintetizado y caracterizado el complejo de magnesio(II) con crisina ($[\text{Mg}(\text{crisina})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Mg/cris) sin lograr la obtención de cristales adecuados para difracción por rayos X. El objetivo del presente trabajo es estudiar el complejo Mg/cris mediante herramientas computacionales para elucidar los parámetros geométricos de los principales confórmeros.

Resultados

En primera instancia se realizó la optimización del ligando. Dicha estructura se utilizó como punto de partida para la construcción de los diferentes modelos del Mg/cris teniendo en cuenta las diferentes posibilidades de coordinación según si el acetato se encuentre en su forma monodentada (pentacoordinado) o bidentada (hexacoordinado) y los posibles arreglos en torno al metal. Se optimizaron treinta y siete geometrías al nivel B3LYP/6-31G*. Luego, se seleccionaron doce estructuras con una diferencia energética en relación al confórmero más estable (ΔE) menor a 3 kcal mol⁻¹ y se reoptimizaron al nivel B3LYP/6-311++G**. Los resultados obtenidos a este nivel muestran que los doce confórmeros tienen un ΔE inferior a 2 kcal mol⁻¹ y este bajo ΔE sugiere la coexistencia de estos confórmeros a temperatura ambiente. Los cálculos de frecuencia realizados al mismo nivel de teoría que los cálculos de optimización demostraron que las geometrías representan mínimos en la superficie de energía potencial y permitieron realizar las correcciones termodinámicas en las energías calculadas. Respecto de la geometría, la mayoría de ellos tienen estructura piramidal de base cuadrada (algunas con mayor grado de distorsión) con el acetato en la forma monodentada. Ningún confórmero muestra geometría octaédrica con el acetato en su forma bidentada. Por otra parte, seis de los doce confórmeros podrían considerarse principales atendiendo la estabilidad y la contribución porcentual calculada mediante la ecuación de Maxwell-Boltzmann. Esto nos permitió caracterizar el complejo Mg/cris y elucidar los parámetros geométricos de los principales confórmeros.

Conclusiones

El estudio computacional sugiere la coexistencia de, al menos, doce confórmeros de Mg/cris a temperatura ambiente y seis de ellos serían los componentes mayoritarios. Todos ellos poseen geometría pentacoordinada. Esto nos permite concluir que los confórmeros del Mg/cris con el acetato en su forma monodentada son más estables y constituyen las especies principales.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I17 - CINÉTICA DE LAS REACCIONES DEL RADICAL CISO₂ CON H, O, S y SCI EN LA ATMÓSFERA DE VENUS

Cobos Carlos, Croce Adela.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CONICET, C. C. 16, Suc. 4, La Plata (1900), Argentina
cobos@inifta.unlp.edu.ar

Introducción. En la química atmosférica del planeta Venus participan activamente compuestos de azufre, tal como H₂SO₄ que forma la densa nube ubicada a una altitud de ~50–70 km. Las constantes de velocidad de las reacciones químicas que tienen lugar determinan las concentraciones en esta región. La reacción Cl + SO₂ + M → CISO₂ + M, además de la fotodisociación Cl₂SO₂ + hv → CISO₂ + Cl, desempeñan un papel importante en el acoplamiento de los ciclos formados por compuestos clorados y sulfurados. Más aún, se han propuesto varias reacciones del radical CISO₂ para modelar la atmósfera media (~60–110 km) [1,2]. Entre ellas se encuentran las reacciones de este radical con H, O, S y SCI. En esta comunicación se presenta un estudio cinético teórico de éstos procesos entre 150 y 300 K.

Resultados. Se determinaron los caminos de energía mínima de las reacciones a lo largo de las superficies de energía potencial mediante cálculos *ab initio*: CBS-Q//B3LYP/6-311++G(3df,3pd), G4//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) y CCSD(T)/B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Esta información se utilizó para calcular las constantes de velocidad de las reacciones mencionadas con el modelo SACM/CT (canales adiabáticos-trayectorias clásicas).

Los cálculos realizados a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción (IRC) indican que los procesos entre el CISO₂ y los átomos H, O, S transcurren a través de la formación de aductos con un gran contenido de energía vibracional. Éstos posteriormente se disocian generando los productos: CISO₂ + H → HCl + SO₂ (1), CISO₂ + O → Cl + SO₃ (2), CISO₂ + S → SCI + SO₂ (3). Las constantes de velocidad (en cm³ molecu⁻¹ s⁻¹) obtenidas están dadas por las expresiones $k_1 = 2,7 \times 10^{-11} (T/250)^{0,5}$, $k_2 = 7,7 \times 10^{-11} (T/250)^{0,09}$ y $k_3 = 6,7 \times 10^{-11} (T/250)^{0,2}$. Los cálculos mencionados también indican que la reacción entre CISO₂ y SCI, CISO₂ + SCI → CIS(O₂)SCI (4), es exotérmica en 48,0 kcal mol⁻¹ (en [2] se sugiere que los productos son SCI₂ + SO₂). Se predice para este proceso la expresión $k_{4,\infty} = 9,4 \times 10^{-13} (T/250)^{0,7}$ cm³ molecu⁻¹ s⁻¹, la cual resulta apropiada para el modelado atmosférico.

Conclusiones. En ausencia de datos experimentales, se proponen las constantes de velocidad mencionadas arriba para el modelado de la atmósfera. Nuestros datos cinéticos están en marcado desacuerdo con que vienen empleándose para interpretar el mecanismo de la atmósfera media y baja de Venus [1,2].

Referencias

- 1) Zhang, X., Liang, M.C., Mills, F.P., Yung, Y.L, *Icarus* **2012**, 217, 714-739.
- 2) Krasnopolsky, V. A., *Icarus*, **2012**, 218, 230-246.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

118 - CORRELACIÓN ENTRE EL ÁREA EXPUESTA ELECTROQUÍMICAMENTE CON EL TAMAÑO EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS SOBRE GRAFENO.

Jiménez Juan¹, Olmos-Asar Jimena¹, Franceschini Esteban¹ y Mariscal Marcelo¹.

¹ INFIQC, Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina
juanjimenezg@unc.edu.ar

Los materiales nanoestructurados son de gran importancia en el diseño inteligente de tecnologías para el uso del hidrógeno como un vector energético. En el caso de las celdas de combustibles (PEM), en la capa catalítica del electrodo, comúnmente se encuentran materiales nanoestructurados como nanopartículas metálicas o bimetálicas soportadas sobre materiales carbonosos. Sin embargo, en estos sistemas, el área electroquímicamente activa puede verse afectada por cambios en el área superficial expuesta. Con el fin de comprender la pérdida de actividad catalítica, en la literatura se encuentran reportados trabajos que describen la relación del área electroquímica del catalizador y el tamaño de la partícula. Sin embargo, al considerar partículas de forma esférica¹ en los cálculos teóricos del área, las comparaciones con trabajos experimentales arrojan que las aproximaciones están lejos de tener en cuenta diversos factores, por lo que es necesario una mejor aproximación para poder determinar el área electroquímica activa real y comprender los procesos que generan la pérdida de actividad del catalizador.

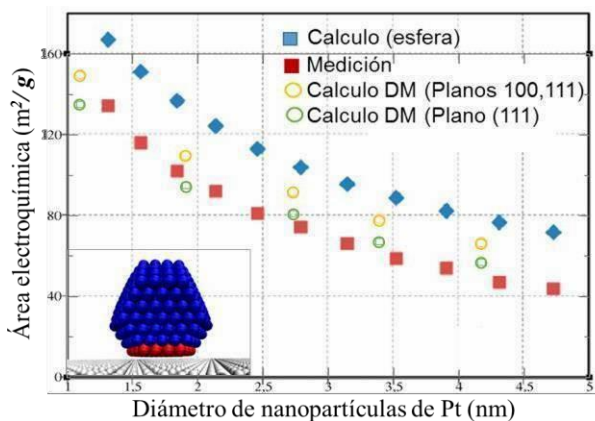


Figura 1. Área electroquímica expuesta (A_{eq}) de Pt

En este trabajo se determinó la relación del tamaño de una partícula con el área de superficie electroquímicamente activa, de una nanopartícula (Pt, Au, Pt/Au) soportada sobre grafeno, empleando la dinámica molecular como técnica computacional para el estudio de la morfología del sistema, usando potenciales adecuados para describir las interacciones entre sus diferentes componentes.

Los resultados obtenidos de las simulaciones atómicas, al ser comparados con trabajos experimentales¹ (Figura 1), revelan la importancia de considerar el efecto de las caras cristalinas, y logran predecir con muy buena precisión las medidas experimentales existentes. Esto permitirá explorar sistemas aún no medidos, lo que constituye un paso importante para poder establecer la relación entre los diversos factores que afectan la efectividad y durabilidad del sistema.

Referencias

- 1) Shao *et al.* *Nano Letters*. 2011. 11 (9), 3714-3719



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

119 - DESARROLLO DE UN PROTOCOLO PARA LA OBTENCIÓN DE CAMPOS DE FUERZAS PARA SIMULACIONES COMPUTACIONES DE DINAMICAMOLECULAR EN BATERÍAS

Belletti Gustavo¹, Schulte Erica¹, Colombo Estefania¹, SchmicklerWolfgang², Quaino Paola¹.

¹ Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, UNL-CONICET), PRELINE (FIQ-UNL), Santa Fe, Argentina.

² Institute of Theoretical Chemistry, Ulm University, D-8073 Ulm, Alemania.
gbelletti@fiq.unl.edu.ar

Introducción

En los últimos tiempos se ha reavivado la investigación en baterías como una opción alternativa de dispositivos de almacenamiento de energía, como en aquellas baterías recargables de Li-aire en medio no acuoso. Existen pocos trabajos teóricos relacionados con el estudio de estas baterías que buscan aclarar, entre otros aspectos, los cambios producidos por el solvente no acuoso en el mecanismo y reactividad de las superficies electródicas. En este contexto, el presente trabajo pretende contribuir con la generación de una herramienta para la construcción de los campos de fuerza requeridos para realizar los estudios atomísticos de baterías que involucren moléculas de reactantes como O₂ y de solventes no acuosos. El mismo permite obtener los parámetros intermoleculares que no se encuentran en bibliografía. Para poder validar dicho procedimiento, se empleó como reactivo el O₂ y dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente no acuoso, ya que según trabajos previos presenta relativamente buenos resultados en su aplicación en baterías.

Resultados

Se desarrolló un protocolo robusto y automatizado para la obtención de los parámetros de las contribuciones intermoleculares del campo de fuerza para el sistema O₂ – DMSO. Todos los parámetros obtenidos se derivan exclusivamente de cálculos de primeros principios y cálculos de dinámica molecular clásica a través de un enfoque iterativo similar al propuesto por Cacelli et al¹. A continuación, el campo de fuerzas resultante fue probado y validado con simulaciones de dinámica molecular clásica para calcular propiedades termodinámicas y observables macroscópicos que caractericen al sistema.

Conclusiones

Se encontró que los resultados obtenidos del campo de fuerza proporcionan una descripción consistente del sistema investigado al compararlos con experimentales y otros campos de fuerza similares existentes en la literatura. Es así que se convierte en una herramienta valiosa para el desarrollo de las interacciones reactante-solvente necesarias para la descripción en baterías.

Referencias

- 1) Cacelli, I. et al. *J. of Comput. Chem.*, **2012**, 33(10), 1055–1067.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I20- ENTALPÍAS DE FORMACIÓN ESTÁNDAR DE ALCOHOLES PARCIALMENTE FLUORADOS DE 2, 3 Y 4 ÁTOMOS DE CARBONO

María Paula Badenes

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La
Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Argentina
mbadenes@inifta.unlp.edu.ar

Introducción. De acuerdo al Protocolo de Montreal, los clorofluorocarbonos (CFC) se eliminaron gradualmente, debido a su contribución en el agotamiento del ozono atmosférico [1]. Otros productos que se han utilizado para las mismas aplicaciones, pero con menores preocupaciones ambientales, son los hidrofluorocarbonos oxigenados (HFOC), entre los que se encuentran los hidrofluoroéteres (HFE) y los alcoholes parcialmente fluorados (HFA) [2,3]. Estas sustancias, que presentan el enlace –O–, tienen una mayor reactividad en la troposfera que los CFC, lo cual deriva en una vida útil atmosférica más corta y un menor efecto ambiental [4,5].

En los estudios de las reacciones en las cuales participan estos alcoholes fluorados, resulta de suma importancia disponer de datos confiables de sus entalpías de formación estándar, ΔH_f° . Sin embargo, una inspección de algunas de las principales bases de datos (NIST, NASA, etc.), muestra que los valores de ΔH_f° resultan escasos o con una baja precisión. Esto motiva el presente trabajo en el cual se evaluaron las ΔH_f° de alcoholes parcialmente fluorados de uno, dos y tres átomos de carbono.

Resultados. Se estimaron las entalpías de formación estándar de las familias de alcoholes $CF_nH_{3-n}OH$, $CF_nH_{3-n}CH_2OH$ y $CF_nH_{3-n}CF_2CH_2OH$, con $n = 1, 2, 3$, a los niveles de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd), M06-2X//6-311++G(3df,3pd), G4MP2 y CBSQB3, por medio de esquemas de reacciones isodésmicas e isogéricas. Un promedio de los resultados derivados con estos dos últimos niveles, se presenta en la siguiente tabla.

Especie	ΔH_f° /kcal mol ⁻¹	Especie	ΔH_f° /kcal mol ⁻¹	Especie	ΔH_f° /kcal mol ⁻¹
CF ₃ OH	-217,4	CF ₃ CH ₂ OH	-212,6	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OH	-313,5
CF ₂ HOH	-160,6	CF ₂ HCH ₂ OH	-154,3	CF ₂ HCF ₂ CH ₂ OH	-257,9
CFH ₂ OH	-100,6	CFH ₂ CH ₂ OH	-99,9	CFH ₂ CF ₂ CH ₂ OH	-207,9

Conclusiones. Las entalpías de formación calculadas permiten ampliar la información termoquímica de estas importantes especies atmosféricas. Además, en el caso de la entalpía de formación de CF₃OH, se observa una muy buena concordancia con el valor de $-217,2 \pm 0,9$ kcal mol⁻¹, derivado mediante estudios de espectrometría de fotoionización [6].

Referencias bibliográficas

- [1] Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 52 Scientific Assessment of Ozone Depletion, World Meteorological Organization, **2010**, p.516.
- [2] Hurley, M.D., et al, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9816–9826.
- [3] Tsai, W.T., *J. Hazard Mater.* **2005**, 119, 69–78.
- [4] Díaz-de-Mera, Y., et al, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2008**, 15, 584–591.
- [5] Andersen, M.P.S., *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 5806–5820.
- [6] Asher, R.L., *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9111-9121.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

121 - IMPLEMENTACION DE METODOS DE TEORIA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD DEPENDIENTES DEL TIEMPO. APLICACION AL ESTUDIO DE PROPIEDADES EN ESTADOS EXCITADOS EN SISTEMAS COMPLEJOS QM-MM.

Díaz Mirón Gonzalo¹, Ramirez Francisco¹, Scherlis Damian¹, González Lebrero Mariano C.¹

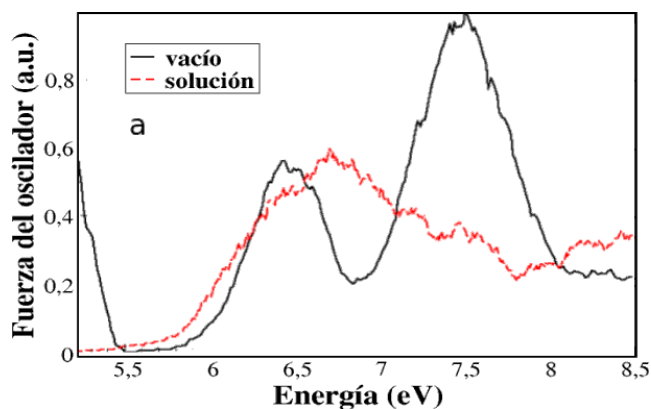
¹DQIAQF/INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Buenos Aires (C1428EHA) Argentina. gonzalodm20@gmail.com

Introducción:

El estudio de propiedades de estados excitados aporta a la comprensión de diferentes procesos tales como excitaciones electrónicas, transferencia de energía o así también reacciones fotoquímicas. Es por ello que en este trabajo presentamos la implementación del método Linear Response Time Dependent Density Functional Theory (LR-TDDFT) en su aproximación Tamm-Dancoff (TDA) con el objeto de estudiar espectros de absorción en sistemas complejos modelados con técnicas de dinámica molecular QMMM.

Resultados:

Para comprobar el correcto funcionamiento, se procedió a realizar una dinámica molecular QM y QM/MM y cada tanto fotos realizar un cálculo LR para una serie de compuestos modelos. En la figura se puede observar espectros de absorción de la formamida en vacío y en solución acuosa. Se observa el desplazamiento solvatocrómico de 0,5 eV que concuerda con lo que se determinó experimentalmente.¹



Conclusiones:

Con este método es posible obtener una mejor correlación con los resultados experimentales, tanto en el desplazamiento como en el ancho de bandas, que con métodos de solvente implícito a un costo computacional acotado.

Referencias:

¹H. Basch, M. B. Robin, and N. A. Kuebler, J. Chem. Phys. **1968**, 49, 5007-5018.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I22 - ESTUDIO DE MODELADO MOLECULAR DE DIFLUOR-OXAZINAS EN EL SITIO ACTIVO DE BACE1.

Bonvillani Antonella¹, Enriz Ricardo D.¹ y Gutiérrez Lucas J.¹.

1 Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis,
IMIBIO-SL CONICET
lucasg@unsl.edu.ar

Introducción. En la actualidad, la Enfermedad de Alzheimer (EA) es el tipo de demencia más común detectada en las personas de edad avanzada. Es una carga enorme para los pacientes, familiares y para los sistemas de salud en todo el mundo. La principal característica neuropatológica de la EA son las placas seniles, los cuales están formadas por la acumulación de péptidos β -amiloide (1). Los péptidos β -amiloide son producto de la ruptura proteolítica secuencial de la proteína precursor amiloide (APP) por la enzima beta-secretasa (BACE1) y el complejo gamma-secretasa. BACE1 es el enzima limitante de la velocidad de la vía amiloidogénica (2), por lo tanto, se considera una de las principales dianas terapéuticas para el tratamiento de la EA (3,4).

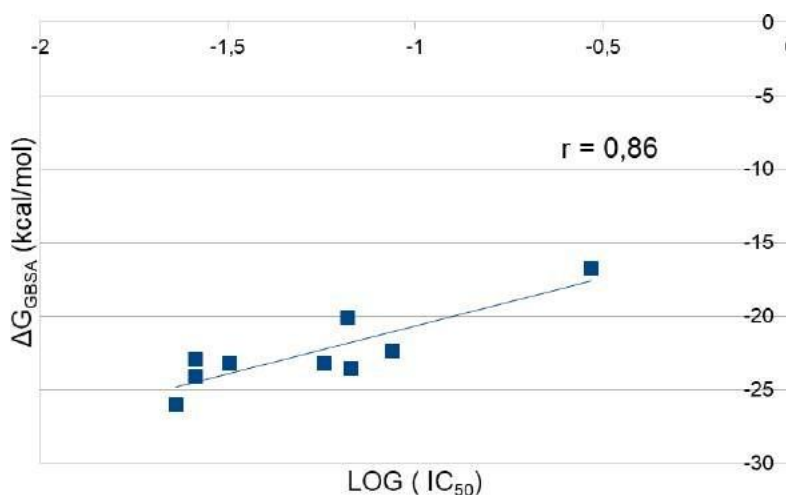
Resultados y discusión. En este trabajo realizamos un estudio de modelado molecular empleando las técnicas de docking y dinámica molecular que nos permitió explicar las actividades de una serie de compuestos derivados de difluor-oxazinas con alta afinidad por el

sitio activo de BACE1. Además, se encontró una correlación (Figura 1) muy interesante entre los valores experimentales de actividad (IC_{50}) y los valores teóricos (ΔG_{GBSA}) obtenidos a través de las simulaciones. Esta información obtenida es muy valiosa porque nos permitirá

realizar un diseño racional sobre bases estructurales de nuevos y más potentes inhibidores de BACE1.

Referencias

- 1) Selkoe, D.J., Hardy J., *EMBO Mol Med*, **2016**, 8,595–608.
- 2) Haass C., Kaether C., Thinakaran G., Sisodia S., *Cold Spring Harb Perspect Med* **2012**, 2, 6270-6284.
- 3) Ghosh, A.K., Osswald H.L., *Chem Soc Rev* **2014**, 43,6765–6813.
- 4) Vassar R. J., *Sport Health Sci*, **2016**, 5,388-390.





XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

123 - TÉCNICAS COMBINADAS DM / QTAIM UTILIZADAS PARA EVALUAR LAS INTERACCIONES LIGANDO-RECEPTOR. UN ESTUDIO SOBRE 5 BLANCOS MOLECULARES CON DIFERENTES COMPLEJIDADES MOLECULARES.

Sebastián Rojas, Oscar Parravicini, Marcela Vettorazzi, Rodrigo Tosso, Adriana Garro, Lucas Gutiérrez, Sebastián Andújar and Ricardo D. Enriz

Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis,
IMIBIO-SL CONICET
denriz@unsl.edu.ar

Introducción. Los métodos de docking más precisos requieren evaluar cambios conformacionales en el ligando y en el receptor. Existen muchos factores a considerar, pero los más relevantes son: ¿Cómo se mueven los átomos? El efecto del disolvente y del entorno biológico y también evaluar las diferentes interacciones moleculares que determinan la unión ligando-receptor (L-R). Este estudio enfatiza que QTAIM se basa en analizar las interacciones moleculares que estabilizan o desestabilizan los complejos L-R y que esta teoría proporciona un vínculo inteligible entre el experimento y la teoría. En este trabajo informamos un estudio comparativo de una técnica híbrida DM / QTAIM utilizada en cinco objetivos moleculares con diferentes grados de complejidad estructural. Los sistemas biológicos seleccionados son: acetilcolinesterasa (AChE), receptor D2 de dopamina (D2DR), beta secretasa (BACE1), dihidrofolato reductasa (DHFR) y esfingosina quinasa (SphK1).

Resultados y discusión. Si el objetivo del estudio es solamente diferenciar entre compuestos fuertemente activos de compuestos débilmente activos o inactivos, entonces las simulaciones utilizando técnicas simples como estudios de docking o simulaciones de DM pueden ser suficientes para obtener esa información. Esto es válido para blancos moleculares simples en nuestro estudio AChE y D2DR. Es diferente el caso si estamos interesados en poder explicar los diferentes comportamientos de ligandos con afinidades similares o si es importante comprender en detalle las diferentes interacciones moleculares que están estabilizando o desestabilizando la formación del complejo L-R. Nuestros resultados muestran que en este caso, es necesario incluir cálculos mecánicos cuánticos, por ejemplo, métodos híbridos, simulaciones MD / cálculos QTAIM. Incluso en el caso del sistema molecular más complejo aquí estudiado (SphK1), fue necesario extender las simulaciones de DM y hacer clusterizaciones además de los cálculos cuánticos para poder obtener correlación entre los cálculos y los datos experimentales. Nuestros resultados demuestran que los cálculos QTAIM son muy útiles y sus principales contribuciones son a) que es posible obtener información precisa sobre la fuerza de las interacciones moleculares que estabilizan los distintos complejos L-R, b) se obtienen mejores correlaciones con los datos experimentales y c) es posible determinar qué partes del ligando se deben modificar para aumentar la afinidad con la diana molecular. Esta información es esencial para el diseño de nuevas moléculas.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I24 - CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y ESPECTRAL DE VISMODEGIB

María Natalia Calienni¹, Fernando Carlos Alvira^{1*}, María Eugenia Tuttolomondo², Silvia del Valle Alonso¹ y Jorge Montanari¹

¹Laboratorio de Biomembranas, GBEyB, IMBICE, CCT-LA PLATA, CONICET, Universidad Nacional de Quilmes, Bernal, B1876BXD Buenos Aires, Argentina

²INQUINOA-CONICET, Instituto de Química Física, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, San Lorenzo 456, T4000CAN, Tucumán, Argentina.

*fcalvira@gmail.com

Introducción

El Vismodegib (VIS) es un principio activo de última generación que se utiliza para el tratamiento de carcinoma de células basales, un tipo de cáncer de piel. La estructura y propiedades de la molécula VIS han sido poco estudiadas hasta la actualidad. No se registra información detallada sobre las distancias atómicas involucradas, los ángulos diédricos entre los anillos o cuál es la conformación con energía mínima de la molécula. Dichos parámetros son importantes para predecir con mayor precisión la reactividad química de la molécula, datos que podrían ser útiles, por ejemplo, para encapsularla en nanosistemas de administración de fármacos para su liberación controlada y sitio-específica.

En el presente trabajo hemos realizado cálculos teóricos sobre la estructura del VIS. Además, hemos relacionado los datos teóricos con datos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas experimentales, como FTIR y espectroscopía Raman.

Resultados y Conclusiones

Se obtuvo una geometría optimizada para la molécula VIS partiendo de una estructura molecular basada en ángulos y distancias de enlace estándar, y utilizando diferentes conformaciones de prueba obtenidas por modificación de los ángulos diedros entre C(12)C(8)C(25)C(26) y C(5)N(3)C(1)C(13) (Figura 1).

Se obtuvieron espectros de FTIR y Raman para VIS, midiendo un total de 117 bandas asignables a los modos normales de vibración de la molécula. La geometría optimizada mostró la conformación *gauche* como la más estable para el grupo sulfona con respecto al anillo A, que corresponde a una característica estructural generalizada de los sulfonatos covalentes. Finalmente, el contacto intramolecular C = O ... H-C presente en la molécula, se ha caracterizado por la teoría NBO y AIM.

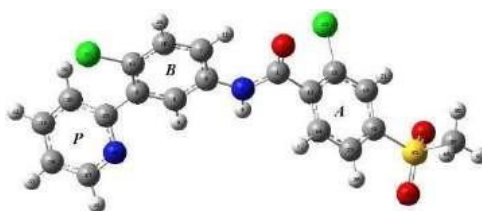


Figura 1. Estructura molecular del Vismodegib.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

125 - DETERMINACIÓN DE ENTALPÍAS DE FORMACIÓN ESTÁNDAR DE ESPECIES HALOGENADAS CON APLICACIÓN EN EL MODELADO ATMOSFÉRICO

Bracco, Larisa L.B.¹; Tuccheri, María Eugenia¹.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La
Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata 1900, Argentina.
bracco@inifta.unlp.edu.ar, mtuccheri@inifta.unlp.edu.ar

Introducción. Es conocido que los océanos son una fuente de hidrocarburos bromados y la fotólisis de estas especies eleva la concentración de átomos de bromo afectando la química de la atmósfera [1]. Particularmente, el bromo influye en los ciclos de los óxidos de nitrógeno, en la vida media de otros gases trazas y en los ciclos catalíticos de reducción del ozono estratosférico. Sin embargo, aun se desconoce el rol de algunas especies bromadas naturales y antropogénicas en la química atmosférica, por lo que se continúan realizando investigaciones experimentales, teóricas y medidas de campo. Resulta necesario conocer no solo la abundancia de estas especies en las diferentes regiones de la atmósfera, sino también los procesos que puedan sufrir. Para ello se requiere de datos termoquímicos y cinéticos confiables. Hemos encontrado que las entalpías de formación estándar de algunos hidrocarburos bromados y clorados, de suma importancia en estos estudios atmosféricos, eran desconocidas o los datos de literatura presentaban discrepancias [2,3]. Por lo tanto, este trabajo tuvo como objetivo la estimación de las entalpías de formación estándar de las siguientes moléculas y radicales libres: CHClBr_2 , CHClBr , CClBr_2 , CCl_2Br , CH_2ClBr , CH_2Cl , CHCl_2Br , CHCl_2 , CHCl_2CH_2 , $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Br}$, CHCl_2CH_3 , $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$, CH_2BrCH_2 , $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$, CHBr_2CH_2 , $\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$ y CHBr_2CH_3 .

Resultados. Se obtuvieron los correspondientes parámetros moleculares mediante cálculos mecano-cuánticos *ab initio* y la teoría del funcional de la densidad, empleando el programa Gaussian 09. Para la determinación de las entalpías de formación estándar se utilizaron reacciones isodésmicas e isogíricas y principalmente los niveles de teoría G4, G3B3, B3LYP y BMK (los dos últimos combinados con la base 6-311++G(3df,3pd). Los valores encontrados a 298 K son (en kcal mol^{-1} y con un error de $\pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$): -0,42 (CHClBr_2); 35,1 (CHClBr); 41,6 (CClBr_2); 30,1 (CCl_2Br); -10,4 (CH_2ClBr); 27,4 (CH_2Cl); -12,1 (CHCl_2Br); 22,2 (CHCl_2); 18,0 (CHCl_2CH_2); -25,3 ($\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Br}$); -32,7 (CHCl_2CH_3); -36,3 ($\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$); -10,2 ($\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$); 33,5 (CH_2BrCH_2); -21,0 ($\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Cl}$); 41,3 (CHBr_2CH_2); -1,7 ($\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$) y -7,9 (CHBr_2CH_3).

Conclusiones. Varios de estos resultados termoquímicos son novedosos y otros constituyen un aporte para resolver las discrepancias existentes en la literatura.

Referencias.

- 1) von Glasow, R. et al., *Atmos. Chem. Phys.*, **2004**, 4, 2481-2497.
- 2) Burkholder, J. B., et al., *Evaluation No. 18*, Publication 15-10, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, **2015**, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- 3) Ruscic, B. *Active Thermochemical Tables (ATcT)* version 1.122d, **2019**;

<https://atct.anl.gov/>



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

126 - TERMOQUÍMICA DE ALQUENOS CLORADOS DE INTERÉS ATMOSFÉRICO

Zucchini Cuevas, Paolo Giovanni¹; Tucceri, María Eugenia¹.

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La
Plata, CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata 1900, Argentina
mtucceri@inifta.unlp.edu.ar

Introducción. Es bien conocido el extendido uso de compuestos clorados en diferentes campos de la industria química, así como también hay evidencias concretas de la participación de especies cloradas en química atmosférica [1]. Particularmente, los alquenos clorados pueden aparecer en la atmósfera por uso directo o como producto de degradación de especies más grandes, por lo que se vuelve esencial un estudio sistemático de su energética y mecanismos de degradación. De allí la necesidad de disponer de parámetros termoquímicos confiables, tales como la entalpía de formación estándar, de todas las especies involucradas en tales procesos. Existen en la actualidad varias recopilaciones de entalpías de formación estándar de gran utilidad para estimar entalpías de reacción [2-3], pero en ellas es escasa la información correspondiente a dihaloalquenos con 3, 4 y 5 carbonos en su estructura. Si bien se tiene información estructural y espectroscópica de varios de estos compuestos, aún quedan moléculas poco analizadas y no hay un estudio sistemático de su termoquímica y estabilidad. Por lo tanto, este trabajo aborda un estudio sistemático para la caracterización estructural, espectroscópica y termoquímica de los dicloropropenos, para luego extender dicho estudio a dihaloalquenos de cadenas más largas y con otros halógenos en su estructura.

Resultados. Se determinaron aquí las geometrías moleculares y frecuencias vibracionales de 1,3-dicloropropeno; 2,3-dicloropropeno y 1,2-dicloropropeno mediante cálculos mecano-cuánticos *ab initio* (G4, G3B3, etc.) y la teoría del funcional de la densidad (B3LYP, M06-2X, etc. combinados con la base 6-311++G(3df,3pd)) según su implementación en el programa Gaussian 09. Se efectuaron comparaciones con información experimental cuando estuvo disponible. Además, se determinaron las correspondientes entalpías de formación estándar mediante el uso de reacciones isodérmicas e isogíricas y, cálculos de la energía de atomización total. Los valores encontrados al G4 (en kcal mol⁻¹ y con un error de $\pm 1,5$ kcal mol⁻¹) de -7,0 para 1,3-dicloropropeno; -8,2 para 2,3-dicloropropeno y -10,8 para 1,2-dicloropropeno.

Conclusiones. Los parámetros geométricos y frecuencias vibracionales encontrados están en buen acuerdo con la información existente en literatura. Los datos termoquímicos son un aporte novedoso debido a la escasa información existente.

Referencias

- 1) Finlayson-Pitts, B. et al., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, USA, **2000**.
- 2) Burkholder, J. B., et al. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 18*, JPL Publication 15-10, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, **2015** <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- 3) Ruscic, B. *Active Thermochemical Tables (ATcT) version 1.122d*, **2019**; <https://atct.anl.gov/>



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

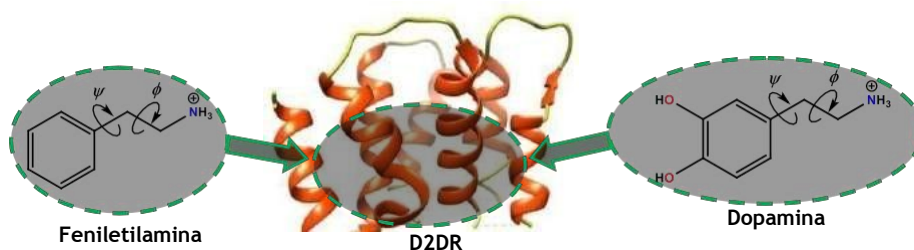
127 - ESTUDIO CONFORMACIONAL DE FENILETILAMINA Y DOPAMINA EN DIFERENTES ENTORNOS

Tosso Rodrigo David^{1,2}, Andujar Sebastian Antonio^{1,2}, Blengini Andrea de los Angeles³
Suivre Fernando^{1,2} y Enriz Ricardo Daniel^{1,2}.

¹ Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL. Chacabuco 917. San Luis (Argentina)

² IMIBIO-SL. Ejército de los Andes 950. San Luis (Argentina)

³ Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco
denriz@unsl.edu.ar



Si bien es conocido que un compuesto puede cambiar su conformación dependiendo del entorno en el que se encuentre, realizar un estudio conformacional mediante superficies de energía potencial no siempre es accesible, especialmente si consideramos a un ligando interactuando con su receptor. En este trabajo se analizó el comportamiento conformacional que presentan tanto feniletilamina como dopamina en el vacío, utilizando agua como solvente explícito y también en el sitio activo del receptor D2 de dopamina (D2DR).

En una primera etapa se obtuvieron las superficies de energía potencial de feniletilamina y dopamina tanto en el vacío como empleando solvente explícito utilizando el programa Gaussian16. Asimismo para el estudio de los ligandos en el D2DR se tomó como estructura al receptor cristalizado (código PDB: 6CM4) y en primer lugar se realizó el estudio de docking molecular empleando el programa Autodock 4.2. Posteriormente, se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular utilizando el paquete de programas Amber16 y finalmente se realizaron las superficies de energía potencial de ambos ligandos dentro del D2DR con el programa Gaussian16.

Los resultados obtenidos mostraron que tanto feniletilamina como dopamina muestran superficies similares tanto en el vacío como en solvente explícito. Sin embargo, las superficies obtenidas para cada compuesto dentro del D2DR son muy diferentes ya sea que se compare el mismo ligando en distintos entornos como diferentes ligandos unidos al mismo receptor. En este sentido, si bien la interacción directriz entre el grupo amino cargado positivamente de los ligandos y el residuo de Asp80 se conserva tanto en el complejo D2DR-feniletilamina como en D2DR-dopamina, entre los oxhidrilos de dopamina y un grupo de residuos de serina del D2DR existen interacciones que provocan diferencias sustanciales entre ambas superficies.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

128 - CARACTERIZACIÓN DE L-LEUCINA PRESENTE EN GEL DE ALOE SAPONARIA

Beverina M.¹, Schabes F.I.¹, Zapata J., ¹ Arias Cassara M. L.¹, Tuttolomondo M. E.,³
¹, Fac. de Bioqca., Qca. y Farmacia, UNT, R. Argentina.
³ INQUINOA-CONICET, Fac. de Bioqca., Qca. y Farmacia, UNT, R. Argentina.
nannybeverina@hotmail.com

Introducción

Las especies de Aloe son originarias del norte de África y de los países mediterráneos, se han naturalizado casi en todas partes del mundo [1,2]. Como parte de los estudios sobre presencia y funcionalidad de los aminoácidos en el gel de especies del género Aloe (Flia. Xanthorrhoeaceae), se inició el estudio y caracterización espectroscópica del aminoácido L-leucina a diferentes pH y estados (sólido y en solución acuosa).

Resultados

A. saponaria, especie que se desarrolla en altura, fue recolectada en Raco, provincia de Tucumán. Las hojas, recientemente cortadas, se separaron en dos grupos: hojas senescentes (HS) y hojas jóvenes (H). Se realizaron medidas espectroscópicas (Raman, FTIR, UV) del gel extraído y de L-leucina. Por métodos experimentales y teóricos se caracterizó vibracionalmente la L-leucina. Se calculó por mecánica cuántica la estructura molecular, los orbitales moleculares y las propiedades vibracionales de los aminoácidos con el programa GAUSSIAN03. Se realizó el estudio de la barrera de rotación con respecto a los ángulos diedros NCCC, CCCC y OCCN, encontrando 8 conformaciones estables, tres de las cuales son imágenes especulares entre sí. Los espectros teóricos se compararon con los resultados experimentales lográndose una completa asignación de la molécula.

Conclusiones

Los resultados de los cálculos cuánticos de la molécula aislada coinciden con los reportados por estudios de RX y difracción de neutrones realizados anteriormente [3]. En solución acuosa se observa la presencia de tres de las cuatro conformaciones. La banda del estiramiento del grupo carbonilo se observa en el espectro FTIR del gel, se presenta como dos bandas de diferente intensidad a 1713 y 1593 cm^{-1} . Esta última es coincidente con la banda de estiramiento C=O de la L-leucina cuando se encuentran en la forma ácida. Además, a 1400 cm^{-1} , zona de deformaciones de los C-H, se observa una banda ancha en el gel, que aparece en el espectro FTIR de la L-leucina a 1406 cm^{-1} .

Referencias

1. Klein, A.D., Penneys, N.S., 1988. Aloe vera. J. Am. Acad. Dermatol. 18, 714–720.
2. Saeed, M.A., Ahmad, I., Yaqub, U., Akbar, S., Waheed, A., Saleem, M., et al., 2004. Aloevera: a plant of vital significance. Q. Sci. Vis. 9, 1–13.
3. Facanha Filho P. F., Jiao XFreire P. T. C., Lima Jr. J. A., dos Santos A. O., Henry P. F., Yokaichiya F. Kremner E., Bordallo H.N. Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 6576–6583



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I29 - ESTUDIO COMPUTACIONAL DE UNA NUEVA BASE DE SCHIFF HALOGENADA. EFECTO RELATIVISTA EN LOS DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS.

Coussirat Vladimir¹, Villa-Pérez Cristian¹, Echeverría Gustavo², Zabala-Lekuona Andoni³, Lavecchia, Martin¹, Soria Delia¹

¹CEQUINOR (CONICET-UNLP), Bvd 120 e/ 60 y 64 N° 1465, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

²LANADI e IFLP (CONICET-UNLP), diagonal 113 e/ 63 y 64, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

³Departamento de Química Aplicada, Universidad del País Vasco, San Sebastián, España.

vcoussirat@quimica.unlp.edu.ar

Introducción En la caracterización fisicoquímica de una nueva base de Schiff halogenada del tipo azometina sintetizada en nuestro grupo y su respectiva comparación con cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) se hizo notable una falta de congruencia entre los desplazamientos químicos calculados y los experimentales. Se encontró una tendencia hacia errores más elevados conforme aumentaba la masa atómica del halógeno, lo que nos llevó a considerar que el efecto relativista no podía ser despreciado. Por tanto, se propuso realizar un estudio sistemático para una familia de moléculas relacionadas más pequeñas, los 4-halofenoles (donde halo = fluoro, cloro, bromo, yodo), que fueron seleccionadas como modelo por disponer de datos experimentales y ser más sencillas, lo que permitió un estudio sistemático extenso, con el fin de encontrar la metodología de cálculo más adecuada.

Resultados Los cálculos fueron realizados con el software ORCA (4.1.0)¹ y se empleó el formalismo ZORA² (*zeroth-order regular approximation*) para los efectos relativistas escalares. Se consideró el efecto del solvente usando el CPCM (*conductor-like polarizable continuum model*). Se empleó la aproximación RI (*resolution of the identity*) con las bases auxiliares def2/J y SARC/J (relativista). Se utilizaron los funcionales PBE0, B3LYP, M06-L y OPTPW91 con bases def2-TZVPP y ZORA-TZVPP. La metodología que mejor reproduce los valores experimentales de ¹H-NMR fue M06-L/def2-TZVPP con un error absoluto medio (MAE) de 0,08; 0,11; 0,06; 0,93 para el 4-halofenol con F, Br, Cl y I, respectivamente. Así mismo, el empleo de ZORA produjo una disminución del MAE (0,13) para el 4-iodofenol. Para ¹³C-NMR, la metodología más adecuada fue PBE0/def2-TZVPP con un MAE de 7,38; 7,41; 9,93; 15,24 para el 4-halofenol con F, Br, Cl y I, respectivamente.

Conclusiones Los resultados obtenidos muestran que el método ZORA mejora notablemente los valores de desplazamiento químico para cálculos de ¹H-NMR de moléculas que contienen un átomo pesado (en este caso yodo). Sin embargo, los valores de desplazamiento químico de ¹³C-NMR calculados para carbonos enlazados a un átomo pesado y para carbonos alfa a estos últimos no se correlacionan adecuadamente con los valores experimentales. Esta discrepancia puede deberse a que el presente formalismo relativista no tiene en cuenta el acoplamiento espín-orbital.

Referencias

- 1) Neese, F., *Wiley Interdiscip. Rev.:Comput. Mol. Sci.*, **2017**, 8, e1327.
- 2) van W llen, C., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 392.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

130 - IDENTIFICACIÓN MEDIANTE HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES DE MOLÉCULAS PEQUEÑAS COMO POTENCIALES INHIBIDORES DE LA UNIÓN E6/E6AP DEL VIRUS DEL PAPILOMA HUMANO

Martínez Heredia Leandro¹, Coussirat Vladimir¹, Naso Luciana¹, Lavecchia Martín¹

¹ CEQUINOR (CONICET-UNLP), boulevard 120 e/ 60 y 64 N° 1465, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.

leandromartinezheredia@gmail.com

Introducción El virus del Papilloma Humano es un patógeno altamente distribuido generalmente inofensivo, pero que en algunos casos puede desencadenar la aparición de proliferaciones malignas, particularmente en forma de cáncer de cuello uterino.

Como parte de su mecanismo oncogénico, requiere formar un complejo molecular entre su proteína propia E6, un péptido celular E6AP, y la proteína p53, un regulador del ciclo celular e inductor apoptótico¹.

Resultados La formación del complejo molecular descrito es un proceso ideal a inhibir con el uso de ligandos en forma de moléculas pequeñas que interactúen fuertemente con sus componentes. Con la intención de facilitar la identificación de dichos ligandos, se realizó un protocolo de *virtual screening* con la proteína E6 como blanco.

Se utilizó como fuente de posibles candidatos todo el conjunto de drogas farmacológicas aprobadas de la base de datos DrugBank² apuntando la búsqueda al reposicionamiento de fármacos, con el objetivo de encontrar compuestos que ya hayan pasado las pruebas de uso en humanos.

Sobre estos compuestos se aplicó un protocolo de *docking molecular*, luego de una validación mediante el uso de un conjunto de ligandos y *decoys* (generados con el servidor DUD-e), orientado a seleccionar aquellos compuestos con alta probabilidad de inhibición. Luego se refinaron los resultados en base a disponibilidad de la droga y solubilidad de la misma. Finalmente, se realizó un análisis más sofisticado de los candidatos restantes mediante simulación por dinámica molecular, utilizando el programa NAMD y los campos de fuerza Amber14SB para modelar la proteína, ZAFF los entornos de los átomos de cinc y GAFF para los ligandos.

Como resultado, se seleccionaron tres medicamentos, dos antihistamínicos y uno para problemas venosos como posibles inhibidores. Debido al elevado costo de estos compuestos, los mismos fueron aislados a partir de medicamentos comerciales, y actualmente se encuentran sometidos a pruebas experimentales de citotoxicidad celular. Cabe destacar que estos presentaron un patrón de interacción con los residuos, evaluados bajo el modelo MM-GBSA, similar al de inhibidores ya conocidos de E6: CAF-24, CAF-44 y Luteolin.

Conclusiones El protocolo aplicado, ya validado con moléculas activas, permite reducir el espacio molecular de búsqueda de miles de compuestos a unas decenas, disminuyendo costos y tiempo en la búsqueda de fármacos. También permite evaluar derivados con mejores características e investigar en mayor detalle el mecanismo de interacción, teniendo así más información disponible en la búsqueda de mejores inhibidores.

Referencias

- 1) Martínez-Zapien, D., *Nature*, **2016**, 529, 541-545.
- 2) Wishart, D., *Nucleic Acids Res*, **2006**, 34, 668-672.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

131 - RESPUESTA MECÁNICA DE NANOCUBOS DE Au@Pd

de la Rosa Abad Juan Andres¹, Soldano German¹, Rosales Mejía Sergio² y Mariscal Marcelo M.¹.

1. INFIQC, Dpto. de Química Teórica y Computacional, Fac. Cs. Químicas, UNC.

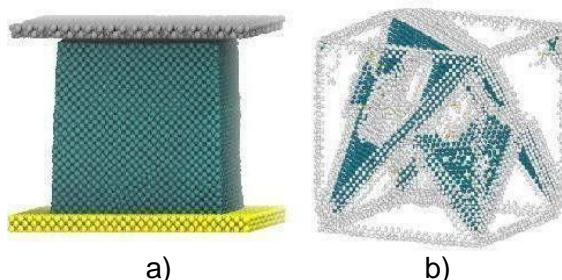
2. CICFIM, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL.

juanderoab@unc.edu.ar

Introducción: El uso de aleaciones para el desarrollo de la tecnología se remonta a la época medieval. Lejos de ser una rama estancada de la metalurgia, nuevas propiedades y aplicaciones se han encontrado mediante la combinación de metales en la nanoescala. De hecho, existe evidencia experimental de que la combinación de ciertos materiales en nanoestructuras muestra una mejora en sus propiedades catalíticas y mecánicas con respecto a sus homólogos puros [1]. En el presente trabajo estudiamos, mediante simulaciones computacionales, la resistencia mecánica de nanopartículas bimetálicas de tipo core@shell de Au@Pd a diferentes composiciones. El objetivo del estudio fue evaluar el efecto de la composición química de las NPs en la resistencia mecánica de las mismas. Para ellos, las NPs son comprimida como se muestra en la figura (a). Todas las simulaciones fueron desarrolladas con el programa LAMMPS [2]. La respuesta de las NPs a la compresión mecánica es analizada mediante el análisis de vecinos en común (CNA), el cálculo del módulo de Young y punto de máxima carga.

Resultados: Los resultados preliminares muestran que a medida que aumenta la compresión, se desarrollan dislocaciones, y planos cristalinos (HCP) de desplazamiento (figura b), los cuales poseen una cierta dinámica y serían los responsables de la liberación del stress mecánico. La formación de estos planos es indiferente del tamaño del núcleo de Au del interior de las NPs. Observamos también que la respuesta mecánica de las NPs, cambia con la composición.

Conclusiones: En base a los resultados obtenidos concluimos que la respuesta mecánica del material se ve influenciada por el tamaño y la composición de la nanopartícula y que los planos internos generados durante la compresión promueven una mayor resistencia de estos materiales.



a) Estructura inicial: nanocubo de Au@Pd comprimido entre slabs de Si (arriba) y Au (abajo). b) Planos HCP formados durante la compresión.

Referencias

- 1) Jhonston, R., *Frontiers of Nanoscience*, **2012**, 3, 1-42.
- 2) Plimpton, S., *J Comp Phys*, **1995**, 117, 1-19.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

132 - DEPOSICION SUPERFICIAL EN NANOPARTICULAS CON DEFECTOS

E.M. Gavilán Arriazu¹, R. E. Giménez² y O.A. Pinto¹.

¹Instituto de Bionanotecnología del NOA, Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN9-Km 1125 Villa El Zanjón, CP4206, Santiago del Estero, Argentina.

²Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, Calle 64 y Diag. 113, 1900, La Plata, Argentina.

maxigavilan@hotmail.com, opinto2010@gmail.com,

Introducción:

En sistemas de baja escala entender y controlar las características superficiales resulta clave en el diseño de nuevos materiales nanoestructurados. En general tienen gran impacto en propiedades relacionadas a la actividad catalítica, la adsorción de gases, propiedades electrónicas o la solubilidad, entre otros. En particular en nanopartículas metálicas, la presencia de defectos superficiales induce imperfecciones que juegan un rol importante que pueden conducir a un mejoramiento de las propiedades material, para ser utilizado en diversas aplicaciones. Con eso en mente el objetivo de este trabajo es estudiar y caracterizar la termodinámica superficial y electroquímica en el proceso de decoración superficial en nanopartículas modificadas. Para ello las superficies de las mismas serán modificadas con la deposición irreversible de una determinada cantidad de partículas que alterarán la energética de la misma. Una vez modificadas, una especie electroactiva será depositada reversiblemente en los sitios disponibles. Esta última podrá interactuar energéticamente tanto con la superficie de la nanopartículas como con átomos de su misma especie. Los estudios serán basados en la técnica de simulación de Monte Carlo en el conjunto gran canónico.

Resultados:

Las isotermas, los calores, las energías y las curvas voltamétricas obtenidas de las simulaciones de Monte Carlo se analizaron en sus diferentes configuraciones. Esto permitió identificar diferentes entornos energéticos tanto como geométricos que son los que controlan la deposición en sus diferentes etapas. Como esto depende del grado de modificación de la misma se comparó distribuciones de frecuencias de los entornos que varían dependiendo de la geometría de la nanopartícula y del grado de alteración. De esta forma fue posible asociar los resultados de las simulaciones con los detalles superficiales obtenidos de las distribuciones de frecuencias, lo que nos permitió caracterizar la superficie y analizar que influencia tiene sobre las isotermas de adsorción, energías por sitios y diagramas corriente versus potencial químico, entre otros.

Conclusiones:

Se ha logrado realizar una caracterización detallada de las superficies modificadas de varios tipos de geometrías de nanopartículas, utilizando simulaciones de Monte Carlo y cálculos estadísticos simples. Se ha podido vincular de esta forma como afecta el grado de modificación superficial al comportamiento de los parámetros termodinámicos y electroquímicos. Lo que conlleva a adaptar el modelo a las condiciones del laboratorio, para predecir el comportamiento de estos sistemas como lo harían en los experimentos reales.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I33 - MECANISMO DE REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE PEROXIDO DE HIDROGENO SOBRE GRAFITO PIROLITICO ALTAMENTE ORIENTADO MODIFICADO POR DEPOSICIÓN DE NITRURO DE CARBONO GRAFITO

Rojas Mariana I.¹, Andreussi, Oliviero²

¹Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Teórica y Computacional. Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET). Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina
mrojas@fcq.unc.edu.ar

²Department of Physics, University of North Texas (UNT), Denton, TX 76203, USA.

Introducción: Recientemente se desarrolló un sensor compuesto por una película de nitruro de carbono grafito ($g-C_3N_4$) depositado sobre Grafito Pírolítico Altamente Orientado (HOPG) el cual posee una respuesta analítica sorprendente para la detección y cuantificación de peróxido de hidrógeno¹. La cinética de la reacción de reducción de peróxido de hidrógeno (RRHP) presentó un cambio de comportamiento con la concentración, lo cual indicaría un cambio en el mecanismo de la reacción.

Resultados: A *bajas concentraciones*, se propone un mecanismo en tres etapas que comienza con la adsorción reductiva de peróxido de hidrógeno en sitio libre, seguida por la ruptura del enlace O-O en sitio ocupado y termina en la liberación del sitio. A *altas concentraciones*, se propone un mecanismo en dos etapas: el cual comienza con la adsorción reductiva en sitio ocupado con liberación de un hidroxilo, seguida por la desorción del segundo hidroxilo. Estos mecanismos se evaluaron a escala atómica en la interface HOPG/ $g-C_3N_4$ /agua mediante cálculos de primeros principios empleando el código Quantum Espresso². El solvente se representó como un medio dieléctrico continuo empleando el modelo de solvente continuo autoconsistente (SCCS) de Andreussi et al., implementado en la librería Environ 1.0 de Quantum Espresso³. Se encontraron los caminos de mínima energía (MEP) de cada una de las etapas elementales empleando el método de la banda elástica (NEB). Se determinaron las barreras cinéticas y se encontró la etapa determinante de la velocidad. Las MEPs relacionan los cambios energéticos con los cambios en la geometría de las especies presentes en la interface y procesos de corrugación/de-corrugación de la lámina más externa del sustrato.

Conclusiones: A bajas concentraciones la cinética de la reacción tiene como etapa determinante de la velocidad es la ruptura del enlace O-O. A altas concentraciones ocurre además un segundo mecanismo en forma espontáneamente que explica el aumento de la cinética en sitio ocupado. Estos mecanismos permiten explicar los cambios en la cinética de la reacción con la concentración observada en los experimentos.

Referencias

- 1) Gomez, C.G., Silva, A.M., Strumia, M.C., Avalor, L.B., Rojas, M.I., *Nanoscale*, **2017**, 9, 11170-11179.
- 2) Giannozzi, P. et al, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2009**, 21, 395502.
- 3) Andreussi, O., Dabo, I., Marzari, N., *J. Chem. Phys.*, **2012**, 136, 136.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

134 - ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DEL AGENTE INSECTICIDA 4,4'- DDT

Iramain M. A., Castillo M. V., Davies L., Manzur M. E., Brandán S. A.

Cátedra de Química General, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. e-mail: miramain9@gmail.com

Introducción: El compuesto organoclorado dicloro, difenil, tricloro etano, más conocido como 4,4'-DDT es un agente insecticida muy empleado para controlar en forma industrial y doméstica los insectos dañinos para los cultivos y que transmiten enfermedades como la malaria, es muy soluble en solventes orgánicos e insoluble en agua. A la fecha, sus propiedades estructurales y espectros de infrarrojos y Raman no están completamente asignados por lo que en este trabajo se presenta las caracterizaciones estructurales y vibracionales de este agente pecticida combinando cálculos teóricos derivados de la teoría de los funcionales de la densidad con sus espectros vibracionales. La estructura molecular del 4,4'-DDT se presenta en la **Figura 1**. Se optimizaron sus estructuras en fase gas y en solución de acetona con el método híbrido B3LYP y los conjuntos de funciones base 6-31G* y 6-311++G** usando el programa Gaussian 09. Se emplearon los modelos PCM y SMD para predecir la energía de solvatación en solución de acetona mientras que las propiedades estructurales, electrónicas y topológicas fueron predichas con los programas NBO y AIM2000. La metodología SQMFF [1].y el programa Molvib [2] fueron usados para obtener sus campos de fuerza y realizar la completa asignaciones de sus espectros.

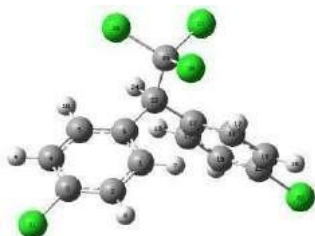


Fig. 1: Estructura del DDT.

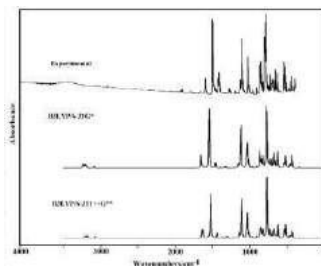


Fig. 2: FTIR de DDT.

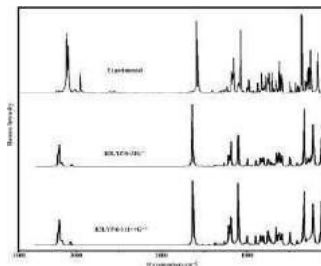


Fig. 3: FT-Raman de DDT.

Resultados: No se observaron variaciones en los momentos dipolares ni con el medio ni con el cambio de funciones de base. Las distancias C-Cl pertenecientes a los anillos son menores a las pertenecientes al grupo triclorado en concordancia con los correspondientes valores de las constantes de fuerza. Se predice una mayor reactividad de DDT en solución de acetona. Las densidades de los anillos permanece prácticamente constante en ambos medios y con ambos niveles de teoría. Se observaron muy buenas concordancias entre los espectros experimentales y predichos, como se observan en las **Figuras 2 y 3**. **Conclusiones:** Las diferencias en las distancias de los enlaces C-Cl y en los valores de las constantes de fuerza son atribuidas a los efectos mesoméricos de los átomos de Cl de los anillos fenilo, como fue reportado para otros agente clorados [3,4].

Referencias

- 1) G. Rauhut, P. Pulay, J. Phys. Chem. 99 (1995) 3093-3099.
- 2) T. Sundius, Vib. Spectrosc. (29) 89-95.
- 3) M.V. Castillo y colab. Spectrochim. Acta 135 (2015) 577-586.
- 4) M.V. Castillo y colab. J. Mol. Struct. 1142 (2017) 18-27.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

I35 - IMPACTO DEL Br EN SALES DE TRIFLUORBORATO DE POTASIO

Iramain Maximiliano Alberto, Brandán Silvia Antonia

Cátedra de Química General, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. e-mail: miramain9@gmail.com

Introducción: Las sales trifluorborato de potasio presentan las interacciones CH---F, K---O y K---F las que actúan como bloques de construcción de moléculas tridimensionales complejas de gran importancia en la química supramolecular y farmacéutica y donde los átomos de flúor juegan un importante rol [1]. El grupo acilborato influye sobre las propiedades del anillo de piridina, como fue reportado para la sal 2-isonicotinoil-trifluorborato de potasio (ITFB) [2]. A los efectos de predecir la influencia del átomo de bromo sobre las estructuras y espectros vibracionales de la sal 5-bromo 2-isonicotinoil-trifluorborato de potasio (BITFB), se compararon BITFB con ITFB. En **Figura 1** se observa la estructura molecular de la sal BITFB. La estructura teórica de BITFB en fase gas y en solución acuosa fueron optimizadas con el método híbrido B3LYP/6-311++G** y el programa Gaussian 09. Los modelos PCM y SMD fueron empleados para estudiar los efectos del solvente mientras que con los programas NBO y AIM2000 se estudiaron las propiedades electrónicas y topológicas. El análisis vibracional fue realizado empleando los espectros experimentales FTIR y FTRaman junto con la metodología SQMFF [3] y el programa Molvib[4].

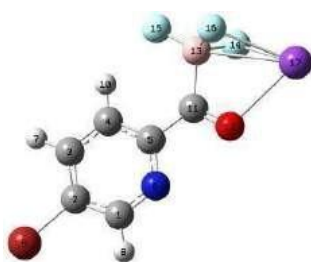


Fig. 1: Estructura de BITFB.

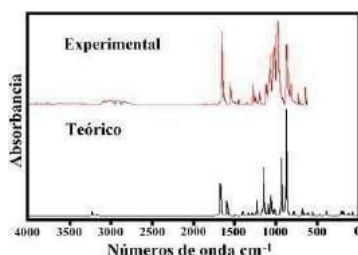


Fig. 2: FTIR de BITFB.

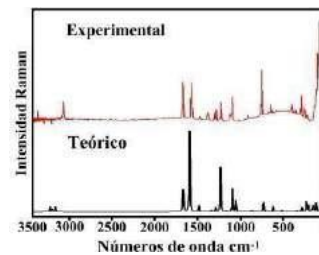


Fig. 3: FTRaman de BITFB.

Resultados: BITFB presenta un mayor valor del momento dipolar y mayor volumen que ITFB, debido al Br, además BITFB presenta menor energía libre de solvatación comparada con ITFB. La densidad de carga electrónica del anillo en BITFB es menor que ITFB, ya que el Br ejerce un efecto inductivo como aceptor de electrones. En BITFB no se observaron transferencias de carga electrónica significativas por parte del Br. Analizando los orbitales fronteras y algunos descriptores se observaron una mayor reactividad de BITFB en solución acuosa y un mayor carácter electrofílico en el mismo medio. Las constantes de fuerza de estiramientos C-N y C-C son menores para BITFB. Se observaron buenas correlaciones entre los espectros experimentales IR y Raman de BITFB con los correspondientes calculados, como se muestran en las **Figuras 2 y 3**. **Conclusiones:** el efecto inductivo aceptor de electrones del Br justificarían las diferencias observadas en las propiedades estudiadas.

Referencias

- 1) R. Kaminski y col. *Cryst. Growth Des.* 16 (3) (2016) 1687-1700.
- 2) M.A. Iramain, L. Davies, S.A. Brandán, *J. Mol. Struct.* 1163 (2018) 41-53.
- 3) G. Rauhut, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3093-3099.
- 4) T. Sundius, *Vib. Spectrosc.* 29 (2002) 89-95.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

136 - ADSORCIÓN DE ÁCIDO ARSENIOSO EN NANOCLUSTERS DE Fe CON SUSTITUCIONES DE Cu, Ni Y Pd

Alfonso Leslie Lissette^{1*} y Branda MaríaMarta².

¹ IFISUR, CONICET. Av. Alem 1253-Bahía Blanca (8000). Argentina

² INFAP, CONICET. Av. Ejército de los Andes 950- Ciudad de San Luis (5700). Argentina

*llissetteat@gmail.com

Motivación: El hierro cerovalente nanoparticulado (nZVI) es uno de los materiales actualmente más utilizado para la eliminación de arsénico, debido a su bajo costo y alta eficiencia para inmovilizar contaminantes. Propiedades tales como tamaño y la forma que adapta cuando entra en contacto con el agua potencializan su capacidad adsorbente. La interfase entre el óxido superficial y su núcleo metálico permite atrapar y reducir eficazmente el As(V) a As(III), incluso hasta As(0)⁽¹⁾. Por las razones antes expuestas y teniendo en cuenta además que el As(III) es la especie más abundante y tóxica en las aguas subterráneas, en este trabajo hemos estudiado la adsorción del ácido arsenioso (H_3AsO_3) usando métodos mecano-cuánticos. **Objetivo:** Estudiar las propiedades adsorptivas de nanoclusters de Fe con sustituciones de Cu, Ni y Pd y correlacionar estos resultados con datos experimentales de bibliografía.

Metodología: La simulación se realizó bajo condiciones anóxicas. Se modeló un nanocluster de 32 átomos de hierro, realizando sustituciones atómicas en un vértice y un borde, por átomos de Cu, Ni y Pd. Se analizaron energías de adsorción de H_3AsO_3 (E_{ads}) y cargas atómicas usando el método de Bader (MB) para caracterizar la interacción entre el ácido y los nanoclusters bimetálicos usando cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con polarización de espín. Para ello se utilizó el código VASP con un modelo periódico y una base de ondas planas.

Resultados y conclusiones: Hallamos que la E_{ads} para Fe/Ni con sustitución en el borde es muy semejante a la obtenida anteriormente para Fe puro. Sin embargo, las propiedades adsorptivas disminuyen con las sustituciones de Cu y Pd. Por otro lado, analizando las cargas de Bader, el átomo de As toma más de 3.5 lel cuando se adsorbe en los nanoclusters de Fe puro y de Fe/Ni. A partir de nuestros resultados pudimos confirmar la reducción del As -consecuencia de la transferencia electrónica por parte del Fe y Fe/Ni- concluyendo que estos dos sustratos son los que mayor reactividad presentan para capturar y adsorber el As.

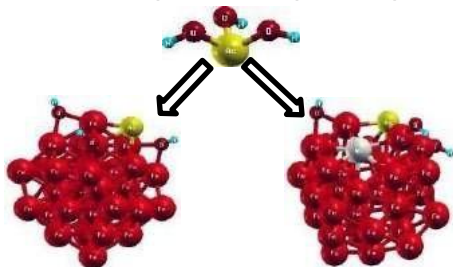


Figura 1. Adsorción del H_3AsO_3 sobre un nanocluster de 32 átomos de hierro puro y con sustitución de un átomo de Fe por uno de Ni en el borde.

Referencias

1. Tuček, J., Pucek, R., Kolařík, J., Zoppellaro, G., Petr, M., Filip, J., Zbořil, R. (2017). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(4), 3027–3038.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

137 - ESTUDIO TEÓRICO DEL EFECTO DE LA INTRODUCCIÓN DE TITANIO EN ESPINELAS DE MANGANESO PARA BATERÍAS DE ION-LITIO

Recupero Francisco^{1,2}, Thomas Jorge E.¹ y Visintín Arnaldo¹.

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag 113 y 64, La Plata, Argentina

²francisco.recupero@hotmail.com

Introducción

Entre los materiales activos más comúnmente usados en los cátodos de baterías de ion-litio se encuentran estructuras tipo espinela, como LiMn_2O_4 en las cuales todavía se necesitan avances en algunos aspectos tales como la capacidad específica y la cantidad de ciclos a los que se puede someter. La introducción de iones de titanio parece ser prometedora en relación a estos factores. Por este motivo, se está realizando un estudio a nivel teórico de las propiedades de estos materiales y de cómo se modifican al introducir distintas proporciones de titanio, dando fórmulas del tipo $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$.

Resultados

Se están realizando cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), utilizando el programa Quantum Espresso, con pseudopotenciales ultra-soft y la aproximación de la densidad local (LDA), para optimizar las geometrías del óxido mencionado y estudiar los efectos que se producen a nivel de geometría, energía y estructura de bandas al reemplazar iones de Mn por Ti en distintas proporciones, como se ilustra en las siguientes figuras:

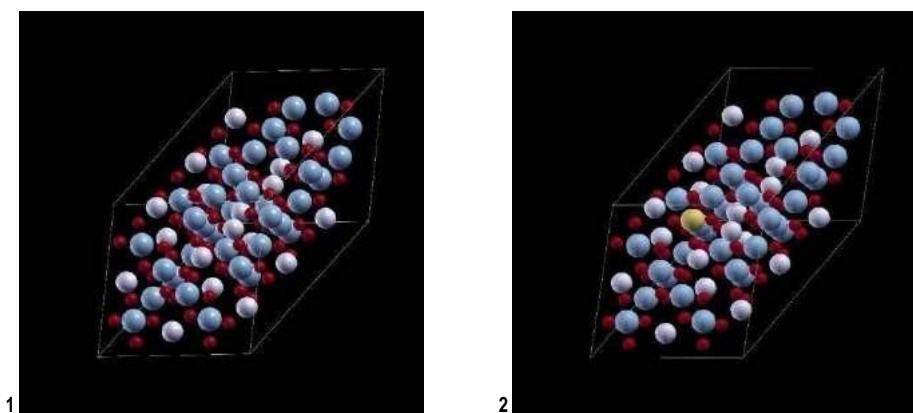


Figura 1: Estructura de la espinela de LiMn_2O_4 tomada como base; Figura 2: Estructura incorporando un ion de titanio, según la fórmula $\text{LiMn}_{1,83}\text{Ti}_{0,17}\text{O}_4$ (En las cuales gris: Li, celeste: Mn, rojo: O, dorado: Ti)

Conclusiones

Con esta técnica se intenta encontrar variaciones sistemáticas entre las energías de estructuras con diferente porcentaje de titanio, permitiendo realizar predicciones sobre la estabilidad durante el ciclado electroquímico y el potencial de los materiales. Por otro lado, se puede determinar si con LDA se obtienen resultados aceptables o si la aproximación del gradiente generalizado (GGA) introduce mejor asignificativas.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

138 - QUMVIA: NUEVO PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE ESTRUCTURA VIBRACIONAL ANARMÓNICA USANDO MÉTODOS VARIACIONALES

Alonso de Armiño, Diego Javier¹, Darío A. Estrin¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física/INQUIMAE-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Argentina
diegoarmino@gmail.com

Introducción: La espectroscopia vibracional es sin duda una de las técnicas experimentales más importantes y versátiles disponibles en la actualidad en las ciencias químicas. Estas técnicas sondan la estructura de la materia en función de la estructura de sus niveles de energía vibracional, así como las interacciones entre ellos. Las técnicas experimentales modernas han alcanzado un nivel de precisión sobresaliente, por ejemplo, en la fase gaseosa, en la espectroscopia de aislamiento de matriz de gases raros o, más recientemente, en nanogotas de helio superfluidas, que en muchos casos requieren métodos teóricos de alta precisión para ayudar en las interpretaciones de resultados experimentales. En el presente trabajo presentamos QUMVIA, un nuevo paquete de programas diseñado para el cálculo de transiciones vibracionales de alta precisión usando metodologías variacionales anarmónicas (VSCF/VCI). También se presentan los últimos avances en la implementación de una nueva metodología basada en real time time-dependent density functional theory (RT-TDDFT) para el cálculo de intensidades Raman resonantes.

Resultados: Para probar la precisión del código se realizaron cálculos de tres moléculas orgánicas pequeñas particularmente problemáticas para métodos normales de cálculo por presentar resonancias de Fermi: agua, formaldehído y metanimina, presentando una reducción del error de un orden de magnitud comparado al método armónico, incluso en bandas de resonancia de Fermi.

Tabla: Cálculo de frecuencias armónicas y anarmónicas de formaldehído.

Estado	B3LYP/cc-pVTZ			MP2/cc-pVTZ			Romanowski et al. ^(a)			Exp ^(a)
	HO	VSCF	VCI	HO	VSCF	VCI	HO	VSCF	VCI	
v4 (b2)	1203	1169	1165	1209	1175	1170	1188	1152	1146	1167
v6 (b1)	1268	1245	1238	1280	1258	1250	1269	1248	1241	1249
v3 (a1)	1537	1504	1497	1553	1523	1515	1544	1506	1499	1500
v2 (a1)	1824	1801	1797	1772	1744	1739	1778	1750	1745	1746
v1 (a1)	2878	2763	2728	2970	2865	2833	2937	2814	2780	2783
v5 (b1)	2932	2769	2662	3043	2893	2882	3012	2844	2845	2843
v3+v6(b1)	2805	2759	2809	2834	2788	2724	-	-	-	2719
v2+v6(b1)	3092	3042	3038	3052	2997	3011	-	-	-	3000
DAM	65	29	60	101	35	17	74	10	6	

(a) Ref^{186,187}

(b) Ref¹⁸⁸

Conclusiones: Nuestro software presenta mejoría muy substancial en la precisión de las frecuencias predichas, tanto cualitativa como cuantitativamente, al no sólo disminuir el error, sino también ser capaz de predecir frecuencias de transiciones resultantes de fenómenos cuánticos complejos como estados mezcla debidos al fenómeno de resonancias de Fermi. Adicionalmente se está avanzando en el desarrollo de nuevas metodologías para el cálculo de intensidades Raman resonantes, lo que permitirá en breve la modelización de experimentos de este tipo en sistemas complejos.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

139 - INFLUENCIA DE LA CINÉTICA EN EL PROCESO DE INTERCALACIÓN DE ION-LITIO EN GRAFITO

E.M. Gavilán Arriazu^{1,2}, O.A. Pinto², B.A. López de Mishima², D.E. Barraco³, O.A. Oviedo¹, E.P.M. Leiva¹

¹Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, INFIQC, Córdoba, Argentina

²Instituto de Bionanotecnología del NOA, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Santiago del Estero, Argentina

³Facultad de Matemática, Astronomía y Física, IFEG-CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina

maxigavilan@hotmail.com, eze_leiva@yahoo.com.ar

Introducción:

Las estructuras de los compuestos de intercalación propuestas por Daumas y Hérold (DH) representan el modelo más aceptado para los compuestos de intercalación de ion litio en grafito (stages). Consiste en el ordenamiento regular de islas o clusters de litio, ocupando así todas las láminas del grafito. En contraposición el modelo de Rüdorff-Hoffmann (RH) plantea la ocupación de los stages tal que el litio solo ocupa determinadas láminas de grafito, dejando otras vacías.

El objetivo de este trabajo es investigar mediante simulaciones de Monte Carlo Gran Canónico (GCMC) y Monte Carlo Cinético, qué papel cumple la cinética en el proceso de intercalación, y cómo afecta esto al ordenamiento de los litios en el grafito. En un paso de GCMC está permitido el ingreso o la salida de los iones de cualquier sitio de la red. En cambio, en kMC se permite tanto la difusión como el intercambio de los litios con el entorno por una de las caras (interfase).

Resultados:

Estudios comparativos de las energías por partícula y de las modificaciones de la barrera de activación para el proceso de inserción/delección de partículas, muestran que la velocidad lenta de intercambio de los iones en la interfase, en contraposición con la rápida velocidad difusional en el interior del grafito, parece ser crucial para el proceso. Esto trae como consecuencia la formación de estructuras con un ordenamiento regular, que son aquellas que han sido propuestas por DH. Esto sugiere que las estructuras de DH obtenidas por kMC, en contraposición con aquellas de menor energía observadas a través de GCMC (RH), se encuentran fuera del equilibrio termodinámico, y que son una consecuencia de la lenta velocidad de intercambio con el entorno.

Conclusiones:

Las estructuras de Daumas-Hérold parecen tener un origen cinético, debido a la velocidad lenta de intercambio del ion-Litio en la interfase. Si el equilibrio es favorecido, aumentando la corriente de intercambio (disminuyendo la barrera de activación) o cambiando la evolución del sistema a GCMC, se observan las estructuras propuestas por Rüdorff-Hoffmann. Es, por lo tanto, esperable que aumentando la corriente de intercambio (por ejemplo, cambiando el solvente), se vea suprimida la ocurrencia de las estructuras de Daumas-Hérold.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

140 - COMPLEJOS ANIÓN-ANIÓN ESTABLECIDOS ENTRE ASPARTATOS

Miranda, Matias O.^{1,2}, Buralli, Gabriel J.², Duarte, Darío J. R.^{1,2}

¹ IQUIBA-NEA (UNNE-CONICET) Avenida Libertad 5460 (3400) Corrientes.

² LEMYP (FACENA-UNNE) Avenida Libertad 5460 (3400) Corrientes.

Email de contacto: djr_duarte@hotmail.com

Introducción. Recientes cálculos teóricos y resultados experimentales mostraron que es posible encontrar interacciones estabilizantes entre aniones, por medio de enlaces de hidrógeno (EHs).¹ Con el propósito de indagar sobre las características de estas interacciones, en el presente trabajo se llevó cabo un estudio teórico profundo de dímeros de aspartato.

Resultados. En la figura 1 se muestra el grafo molecular de uno de los doce dímeros encontrados. En ella se observan las interacciones intra e intermoleculares que estabilizan a este complejo aspartato-aspartato.

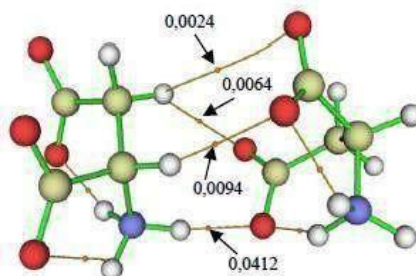


Figura 1. Grafo molecular de un dímero aspartato-aspartato. Se indican los valores de densidad electrónica en cada PCE intermolecular.

El análisis conjunto de las densidades de energía cinética [$G(r_b)$] y potencial [$V(r_b)$] en los puntos críticos de enlace (PCEs) mostraron que un aumento de estas magnitudes provoca una acumulación de densidad electrónica. Esta situación ha sido observada en los enlaces de halógeno,² y puede ser explicada por el principio de incertidumbre.

Conclusiones

Los parámetros geométricos, energéticos y topológicos mostraron que estas interacciones (anión-anión) comparten muchas de las características de los EHs convencionales.

La descomposición energética muestra que las interacciones dominantes N–H...O son de naturaleza electrostática (atractiva), a pesar de las interacciones coulombicas repulsivas entre los aniones aspartato.

Referencias bibliográficas

1) Quiñonero, D; Alkorta, I.; Elguero, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 27939–27950.

2) Duarte, D. J. R.; Sosa, G. L.; Peruchena, N. M.; Alkorta, I., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 7300–7309.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J1 - ZIF-8 MAGNÉTICO COMO UN SOPORTE ESTABLE Y REUSABLE PARA LA INMOVILIZACIÓN DE BIOMOLÉCULAS EN SOLUCIONES ACUOSAS A PH = 7

Aquirre Matías E.^{1,2}, Marino Ignacio¹, Bozzano Patricia³, Feldhoff Armin⁴ y Grela M. Alejandra^{1,2}.

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Funes 3350, (7600) Mar del Plata, Argentina.

² IFIMAR (CONICET-UNMDP), Funes 3350, (7600) Mar del Plata, Argentina.

³ Laboratorio de Microscopía Electrónica, Gerencia Materiales, CAC, CNEA e Instituto Sábató-UNSAM. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Argentina.

⁴ Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover, Callinstraße 3a, D-30167 Hannover, Germany.

meaguirre@mdp.edu.ar

Introducción: Recientemente, los armazones metalorgánicos (MOFs) han sido propuestos como soportes para inmovilizar biomoléculas, particularmente enzimas; para preservar su actividad y favorecer su reutilización.[1] Un MOF muy utilizado es el ZIF-8 (*Zeolitic Imidazole Frameworks*), compuesto por Zn(II) y 2-metilimidazol que si bien mantiene su estructura en suspensiones acuosas a ebullición, su estabilidad en los medios acuosos de alta fuerza iónica requeridos para la aplicación práctica de los biocatalizadores, aún no ha sido evaluada. En esta presentación, reportamos la síntesis y caracterización de estructuras Fe₃O₄@ZIF-8 formadas por partículas de magnetita (Fe₃O₄) recubiertas por ZIF-8 y estudiamos su robustez química en las condiciones óptimas de operación de las enzimas NAD-dependientes (pH=7 y fuerza iónica ≥ 0.2 M); explorando el efecto de la naturaleza del sistema tampón y los aditivos surfactantes sobre la estabilidad y la morfología, así como la capacidad de carga para la adsorción de BSA (*Bovine Serum Albumin*) como proteína modelo.

Resultados: La exposición de las estructuras Fe₃O₄@ZIF-8 a soluciones tampón de fosfatos 0.05 M (pH=7), un medio frecuentemente utilizado en catálisis enzimática, deriva en la irreversible desestabilización del ZIF-8 mediante la formación de fosfato de zinc. Este comportamiento puede evitarse si se reemplaza el tampón aniónico por el Tris-HCl 0.05 M (pH=7) y se introduce PVP (polivinilpirrolidona) en la síntesis. La naturaleza catiónica del Tris-HCl reduce las interacciones con la superficie positiva del ZIF-8, manteniendo su integridad en la estructura, mientras que la presencia de PVP conduce la nucleación del ZIF-8 favoreciendo un aumento en la proporción de los planos cristalinos superficiales más estables ({110}), lo cual mejora aún más su hidroestabilidad sin afectar la morfología del sistema. Las estructuras estabilizadas con PVP muestran una capacidad de carga máxima de 236.92 ± 0.38 μ g de BSA por mg de Fe₃O₄@ZIF-8/PVP y una gran resistencia de inmovilización, sin la evidencia de lixiviación proteica.

Conclusiones: Nuestros resultados proporcionan evidencia directa respecto a que se debe realizar un cuidadoso análisis de los componentes del sistema tampón y la modificación de la superficie para garantizar la estabilidad de ZIF-8 evitando las transformaciones químicas o su hidrólisis, lo que podría limitar la aplicación de esta especie como soporte de inmovilización.

Referencias

- 1) Gkaniatsou, E., Sicard, C., Ricoux, R., Mahy, J.-P., Steunou, N., Serre, C. *Mater. Horizons*, **2017**, 4, 55-63.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

J2 - ESTUDIO DEL TRANSPORTE IÓNICO EN PELICULAS POLIMÉRICAS
ULTRADELGADAS POR EL MÉTODO EGALN

Liliana Maldonado, Federico Davia, Gabriel Debais, Lucila Mendez de Leo, Mario Tagliazucchi

Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. E-mail:
mario@qi.fcen.uba.ar

Introducción

Se reporta la estimación de la conductividad iónica de películas poliméricas ultradelgadas mediante un método que emplea un metal líquido (EGaln, eutéctico de Galio e Indio) para realizar un contacto en la parte superior de la película. La conductividad se determina por espectroscopia de impedancia entre el contacto EGaln y el soporte conductor sobre el que se ha depositado la película (ver Figura 1).

Resultados

Se estudiaron películas de espesor aprox. 400 nm de ácido poliacrílico (PAA) y óxido de polietileno (PEO) obtenidas mediante autoensamblado capa-por-capa mediado por enlace hidrogeno. Las películas se caracterizaron mediante elipsometría, espectroscopia infrarroja PMIRRAS y AFM. Se empleó el método EGaln para medir el espectro de impedancia de la película y se ajustó el mismo mediante un circuito equivalente. A partir de la resistencia de la película obtenida del ajuste, se calculó una conductividad iónica de $3 \cdot 10^{-10}$ S/cm (humedad relativa del 65 %). Se atribuye esta conductividad al transporte de protones. El valor medido está en buen acuerdo con valores obtenidos por otra técnica [2].

Conclusiones

Se implementó por primera vez el método EGaln (originalmente desarrollado para medir conductividad eléctrica de monocapas autoensambladas [1]) para el estudio de transporte iónico en películas ultradelgadas. Este método posee la ventaja de permitir realizar medidas rápidamente, sin la necesidad de evaporar contactos metálicos. Se utilizó el método desarrollado en forma exitosa para estudiar el transporte en películas capa-por-capa mediadas por enlace hidrogeno.

Referencias: 1) Weiss, E. A.; Porter, V. J.; Chiechi, R. C.; Geyer, S. M.; Bell, D. C.; Bawendi, M. G.; Whitesides, G. M. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 83. 2) DeLongchamp, D. M.; Hammond, P. T. Langmuir 2004, 20, 540.

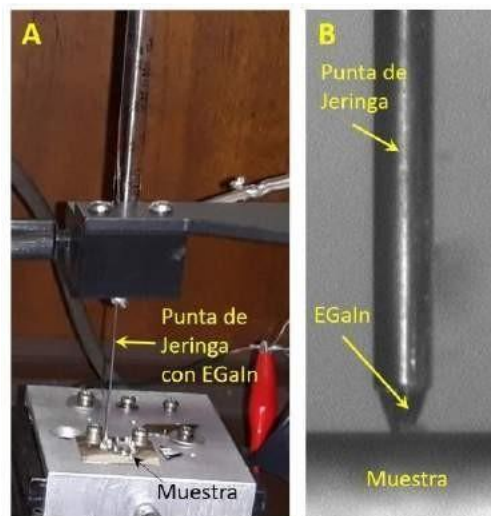


Figura 1: A. Foto del setup de EGaln. B. Foto del contacto entre el EGaln y la muestra. A modo de referencia, la aguja de la jeringa Hamilton empleada para dispensar el EGaln posee un diámetro externo de 0.72 mm.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J3 - PROPIEDADES FISIQUÍMICAS Y MECÁNICAS DE GELES DE EMULSIONES O/W ENRIQUECIDOS CON PROTEÍNAS DE QUINOA

Ingrassia, Romina^{1,2}, Busti, Pablo A.¹ y Boeris, Valeria^{1,3}.

(1) Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario (UNR), Suipacha 570, Rosario, Santa Fe.

(2) Facultad de Ciencias Veterinarias, UNR. Bv. Ovidio Lagos y Ruta 33, Casilda, Santa Fe.

(3) Universidad Católica Argentina, Av. Pellegrini 3314, Rosario, Santa Fe
valeriaboeris@conicet.gov.ar

Introducción: El estudio y la utilización de geles de emulsiones (GE) ha aumentado durante estos últimos años debido a un incremento en la demanda por alimentos más saludables, ya que pueden ser utilizados como reemplazo de la grasa animal. Por otra parte, la quinoa ha demostrado ser un potencial ingrediente para el enriquecimiento proteico de alimentos, ya sea como harina o aislado (HQ o AQ, respectivamente). El objetivo de este trabajo fue obtener y caracterizar emulsiones O/W formadas por aceite de oliva y una dispersión acuosa de alginato de sodio, CaCl_2 , citrato de sodio (NaCit) sin y con AQ o HQ, gelificadas luego por adición de glucono- δ -lactona (GDL). Para ello, se prepararon 25 g de un sistema compuesto por una parte de aceite de oliva y tres partes de una dispersión acuosa de CaCl_2 75 mM, NaCit 100 mM, Alg 1% sin la adición de proteínas de quinoa (GEs/P) o con HQ (GEc/H) o AQ (GEc/A) al 2%. En todos los casos se adicionó GDL al 3% y se homogeneizó con un dispositivo de alta velocidad (1 min, 10000 rpm). Se dejó gelificar durante 24 hs a 25°C. A cada sistema se le midió el pH y se le evaluó el color a través de la determinación del índice de blancura y de amarillez (IB e IA, respectivamente) a partir del análisis digital de imágenes con el programa Image J. Además, se determinó la capacidad de retención de aceite (CRA) como la diferencia entre 100% y la relación másica porcentual entre el aceite liberado por el GE luego de una centrifugación a 1000 g durante 30 min. Se realizaron ensayos de penetrometría con un texturómetro, y a partir de cada perfil de Fuerza vs. profundidad se obtuvieron los parámetros Fuerza de quiebre (FQ, en gf) como la máxima fuerza alcanzada antes de la ruptura del gel y Firmeza (FZ, en gf/mm) como la pendiente del perfil mencionado hasta la ruptura del gel. **Resultados:** El pH de todos los sistemas disminuyó significativamente frente al agregado de GDL alcanzándose valores entre 4,1 y 4,3 ($p < 0,05$). Los GEs/P presentaron mayor IA y menor IB que los GE enriquecidos, los cuales a su vez no presentaron diferencias significativas entre sí ($p > 0,05$): IA=128 \pm 2 y IB=28,8 \pm 0,7 para GEs/P mientras que para GE enriquecidos IA=87 \pm 3 y IB=47 \pm 2. La CRA(%) del sistema GEs/P (82 \pm 2) fue significativamente menor ($p < 0,05$) que la CRA(%) de GEc/A (99,1 \pm 0,6) y de GEc/H (~100%). Los GEs/P mostraron una FQ(gf) de 95 \pm 3 y una FZ(gf/mm) de 98 \pm 10. Si bien no se logró determinar la FQ a partir de los perfiles de textura de los GE enriquecidos, se pudo obtener FZ para GEc/H y GEc/A, los cuales resultaron ser estadísticamente similares a los obtenidos para GEs/P. **Conclusiones:** El enriquecimiento proteico promovió la pérdida de la amarillez, acentuó la blancura, modificó la textura y mejoró la CRA de los GE. Estos resultados demuestran la potencialidad de estos sistemas para al diseño racional de alimentos con una mejor calidad nutricional.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J4 - MATERIALES HÍBRIDOS ARCILLA-ALGA (*Codium fragile*). CORRELACION ENTRE CAPACIDAD DE SORCIÓN DE PETRÓLEO Y SUPERFICIE ESPECÍFICA

Hebe Blasetti, Ofelia Katusich, Stella Maris Ríos

Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco - Km 4, (9000) Comodoro Rivadavia, Chubut.

hebeira@gmail.com

Introducción

La contaminación ambiental por derrames de petróleo produce efectos perjudiciales sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres,¹ por lo cual constituye un tema de interés en la región patagónica ya que en ella, se desarrolla una importante actividad petrolera. La investigación de nuevos sorbentes con materiales de naturaleza orgánica e inorgánica en conjunto, los llamados materiales híbridos son una opción por su disponibilidad, abundancia y de bajo costo.² El objetivo de este trabajo consistió en evaluar el comportamiento sortivo frente al petróleo de materiales híbridos, para lo cual se determinaron las capacidades de sorción de petróleo (CS).³

Metodología

En nuestro laboratorio, se prepararon sorbentes de materiales híbridos a partir de arcilla y un alga. La arcilla es montmorillonita natural (ARC) y el alga es *Codium fragile* (COD). Además, para obtener los materiales híbridos (ARCCOD) se ensayaron dos formas de calentamiento: en estufa (ARCCODE) y en microondas (ARCCODMO). Los sorbentes fueron caracterizados por DRX y las superficies específicas se midieron con: nitrógeno (N₂), vapor de agua (VA) y azul de metileno (AM). Como herramienta de evaluación se aplicó el análisis de componentes principales, uno de los métodos del análisis multivariado.

Resultados y conclusiones

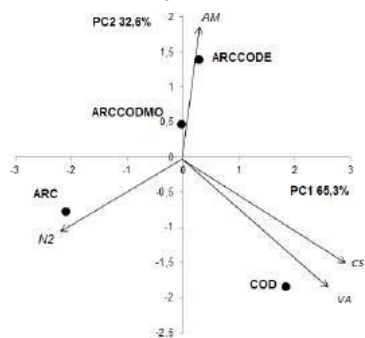


Figura 1 PC1 y PC2

Los difractogramas de los materiales híbridos evidencian pérdida de cristalinidad y un aumento de distancia interlamilar, más acentuada en ARCCODMO, la cual se desplazó de 12,24 a 16,92 Å. En la **Figura 1**, el análisis de componentes principales para el conjunto de los sorbentes y las variables CS, N₂, VA y AM, explica el 97,9% de la varianza (PC1 = 65,3% y PC2 = 32,6%). La distancia Euclidiana en el espacio PC1-PC2 entre las muestras de sorbentes da idea de las diferencias observables entre ellos.

Existiría relación directa entre la CS y la superficie específica determinada con VA, por lo cual esta área sería un parámetro de caracterización más útil para evaluar la CS. Por otro lado, la superficie específica determinada con AM es discriminante de los dos tipos de materiales híbridos entre sí, lo cual sugeriría un cambio estructural originado en la forma de calentamiento. Se agradece el apoyo económico de la UNPSJB.

Referencias

¹ Kumari, A., Kaur, R., & Kaur, R., *I.J.P.S.R.*, **2019**, 10(1), 111-116.

² Bandura, L., Wozzuk, A., Kołodyńska, D., & Franus, W. *Minerals*, **2017**, 7(3), 37.

³ Katusich, O., & Ríos, S. M. *Mat. en Ads. y Cat.*, **2016**, 8, 5-12.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J5 - UTILIZACION DE PRODUCTOS NATURALES Y COMERCIALES COMO PLANTILLA EN LA SINTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS

Farina Florencia, Schulz Érica y Brigante Maximiliano.

INQUISUR-Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253,
8000 Bahía Blanca, Argentina; 0291-4595101 ext: 3561, brigante@uns.edu.ar

Introducción

Los surfactantes derivados de recursos renovables son muy atractivos hoy en día para reemplazar a los productos derivados de petróleo que comúnmente son utilizados para la formación de plantillas en materiales porosos. Se pueden obtener esponjas mesoporosas de sílice (SiO_2) a partir de lecitina. Para ello es necesario formar micelas mezcladas ya que por la forma cilíndrica de las moléculas de lecitina (forma estructuras laminares, vesículas o liposomas) requiere el uso de un co-surfactante para inducir cambios de curvatura en los agregados¹. Por lo tanto, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis hidrotermal de SiO_2 a pH alcalino usando como plantilla diferentes relaciones molares de lecitina de soja comercial (LSC) y ácidos derivados de sales biliares como son los ácidos dehidrocólico (ADHC) y desoxicólico (ADSC). Los materiales obtenidos y caracterizados fueron utilizados como adsorbentes del colorante catiónico verde brillante (VB).

Resultados

Por un lado, el uso de LSC como plantilla genera un material no poroso (o quizás con microporos). Sin embargo, la inclusión de ADHC o ADSC cambia la curvatura de los agregados de lecitina generando materiales con mesoporos homogéneos entre 14 -18 nm. Todos los materiales obtenidos presentan, sin embargo, área superficiales bajas ($< 50 \text{ m}^2/\text{g}$) aunque siendo mejores los valores en los sistemas LSC/sal biliar. Por otro lado, el colorante estudiado presenta una fuerte afinidad por el SiO_2 . De hecho, la adsorción del VB aumenta con el aumento del pH y se encuentra afectada por cambios en la fuerza iónica. Atracciones electrostáticas y formación de complejos superficiales entre el colorante y el sólido parecen jugar un rol importante en el proceso de adsorción.

Conclusiones

- La inclusión de ácidos derivados de sales biliares en la LSC permitió obtener materiales con mesoporos homogéneos y muchos mayores a los reportados por nuestro grupo usando surfactantes tradicionales derivados de sales de amonio cuaternaria. La tarea a futuro es optimizar las condiciones de síntesis (ej. pH, temperatura, relación LSC/sal biliar, etc.) para obtener materiales con áreas superficiales y volúmenes de poro mucho mayores a las reportadas en estetrabajo.
- Los sólidos sintetizados y caracterizados presentan una fuerte afinidad por el colorante VB y posiblemente por otras especies catiónicas. La tarea a futura será funcionalizarlos con diferentes especies (moléculas orgánicas, nanopartículas metálicas, etc.) a fin de ampliar su capacidad operativa.

Referencias

- 1) A. Galarneau, F. Sartori, M. Cangiotti, T. Mineva, F. Di Renzo, M.F. Ottaviani, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 2140-2152.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J6 - CARACTERIZACIÓN DE MICELAS INVERSAS FORMADAS POR EL SURFACTANTE-LÍQUIDO IÓNICO BMIM-AOT MEDIANTE UNA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS MODELO

Dib Nahir¹, Correa N. Mariano¹, Falcone R. Dario¹, Acuña Angel², García-Río Luis²

¹ Dpto. de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto. Argentina.

² Dpto. de Química Física, CIQUS, Universidad de Santiago de Compostela, España.

ndib@exa.unrc.edu.ar

Introducción: Las micelas inversas (MIs) son sistemas organizados representados por un líquido polar encapsulado por una monocapa de surfactante, disperso en una fase orgánica no polar. Los surfactantes que forman MIs incluyen una amplia gama de moléculas; en particular, aquellos con características de líquidos iónicos (LIs) son un tipo de moléculas anfifílicas muy interesantes. En este sentido, se formaron MIs en n-heptano (Hp) empleando el LI anfifílico 1,4-bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de 1-butil-3-metilimidazolio (bmim-AOT) y se realizó la caracterización fisicoquímica del sistema Hp/bmim-AOT/agua mediante la utilización de una reacción de hidrólisis como sonda. Paralelamente, se compararon los resultados obtenidos con los determinados para el surfactante tradicional Na-AOT.

Resultados: Se estudió el comportamiento cinético del sustrato bis(4-nitrofenil) carbonato (BNPhC), cuyo mecanismo de hidrólisis involucra dos moléculas de agua, una actúa como nucleófilo y otra como base, por lo que se observan efectos isotópicos cinéticos del solvente (H_2O vs D_2O), determinado por la relación k_H/k_D . Las reacciones se siguieron mediante espectroscopía UV-vis y para su análisis se aplicó el modelo de la pseudofase micelar, considerando que la reacción ocurre en la interfaz micelar. Para la hidrólisis de BNPhC en Hp/bmim-AOT/agua, se observa un incremento de la constante de velocidad (k_i) con la disminución del contenido acuoso ($W = [agua]/[surfactante]$) y $k_H/k_D \approx 1$. En cambio, en MIs de Na-AOT ocurre una disminución de k_i y de k_H/k_D con la disminución de W , que se atribuye a la decreciente disponibilidad de moléculas de agua para la catálisis. Además, para las soluciones de Na-AOT, la reacción de hidrólisis fue mucho más lenta que para bmim-AOT. En las MIs de bmim-AOT, el contraión $bmim^+$ se localizaría en la monocapa de surfactante, haciendo que la densidad de carga negativa en la interfaz sea menor que en MIs de Na-AOT, por lo que la repulsión electrostática con el intermediario aniónico de la hidrólisis de BNPhC es menor, y la reacción es más favorable. A su vez, esto hace menos necesaria la asistencia catalítica por una segunda molécula de agua, con lo cual $k_H/k_D \approx 1$ en todo el rango de W analizado. El incremento de k_i con la disminución de W en las soluciones de bmim-AOT se debería al aumento de la nucleofilicidad del agua interfacial debido a la interacción con el surfactante.¹

Conclusiones: Los resultados sugieren que la conformación de la interfaz es marcadamente diferente entre bmim-AOT y Na-AOT. El reemplazo de Na^+ por $bmim^+$ permite obtener un nuevo sistema con diferente interacción agua-surfactante y, en consecuencia, con diferentes propiedades y reactividad.

Referencias

- 1) Lépori, C.M.O.; Correa, N.M.; Silber, J.J.; Vaca Chávez, F.; Falcone, R.D. *Soft Matter*, **2019**, 15, 947-955.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J7 - MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LA SHEELITA MEDIANTE EL DOPAJE CON LANTÁNIDOS EMISORES EN LA REGIÓN VISIBLE

Ponce Vanesa,¹ Gomez Germán,^{1*} López Carlos,¹ Kaczmarek Anna,² Van Deun Rik,²
Narda Griselda¹

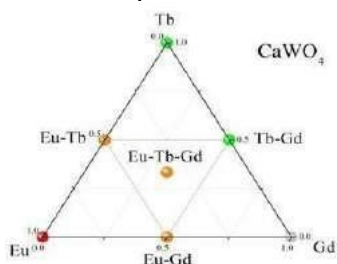
1 Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, UNSL, CONICET. Almirante Brown, 1455 (5700). Área de Química General e Inorgánica -Dr. G. F. Puelles, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Chacabuco y Pedernera, Universidad Nacional de San Luis, 5700 San Luis, Argentina. E-mail: gegomez@unsl.edu.ar

2 L3 – Luminescent Lanthanide Lab, f-element coordination chemistry, Ghent University, Krijgslaan 281, Building S3, 9000, Belgium.

En las últimas décadas, los iones lantánidos han sido empleados para la síntesis de materiales ópticamente activos para diversas aplicaciones tecnológicas, que van desde la elaboración de dispositivos destellantes hasta el desarrollo de marcadores biológicos y sensores químicos¹. Además, existen ejemplos en la literatura del uso de la scheelita (CaWO_4) como matriz para el dopaje de ciertos lantánidos con emisiones en la región visible y en el infrarrojo cercano².

El presente trabajo se centra en la síntesis y caracterización de una familia de compuestos con fórmula general $\text{Ca}_{1-2x}\text{Ln}_x\text{Na}_x\text{WO}_4$ donde $x = 0$ y 0.1 , and $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}, \text{Eu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}, \text{Eu}_{0.33}\text{Tb}_{0.33}\text{Gd}_{0.33}$ and $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$. La síntesis de estas fases se llevó a cabo mediante el método sol-gel mientras que su caracterización fue realizada por difracción de rayos-X de polvos cuyos patrones fueron analizados con el método Rietveld. Además se realizaron medidas por microscopía electrónica de barrido para analizar las morfologías y tamaños alcanzados.

Los estudios ópticos se realizaron mediante la obtención de los espectros de excitación y de emisión, como así también la determinación de los perfiles de decaimiento y los tiempos de vida de luminiscencia (τ_{obs}). Los sistemas dopados con Eu o Tb y Eu-Gd o Tb-Gd revelaron la existencia de las transiciones f-f $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6-3$) respectivamente, mientras que los sistemas mixtos Eu-Tb o Eu-Tb-Gd mostraron ambos conjuntos de transiciones. La incorporación de Gd a estas fases tiene como objetivo evitar el *quenching* por concentración. Además se demostró una correlación entre el tipo de ión huésped y el color de la emisión resultante de los materiales obtenidos (ver Figura). Estos resultados son promisorios para la elaboración de dispositivos tales como los sensores basados en películas delgadas.



Referencias

- 1) J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 1048.
- 2) J.Liu, A. M. Kaczmarek, J. Billet, I. Van Driessche, R. Van Deun, *Dalton Trans.*, **2016**,45, 12094.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J8 - ROL DE LA INTERFAZ MICELAR EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANO EMPLEANDO MICELAS INVERSAS

Orellano María Soledad^{1,2}, Longo Gabriel³, Porporatto Carina², Falcone R. Dario¹.

¹ Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto, Córdoba, Argentina. ² Centro de Investigaciones y Transferencia, Universidad Nacional de Villa María, Villa María, Córdoba, Argentina. ³ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP-CONICET. La Plata, Buenos Aires, Argentina. morellano@exa.unrc.edu.ar

Introducción: Quitosano (Q) es un polisacárido lineal de glucosamina y N-acetilglucosamina biodegradable, biocompatible, no tóxico y antimicrobiano. Las nanopartículas de quitosano (NPs-Q) mantienen las propiedades de Q, y además son fácilmente dispersables en agua, lo que permite utilizarlas con fines terapéuticos. Estas pueden ser obtenidas empleando micelas inversas (MIs) como nanoreactores haciendo reaccionar Q con glutaraldehído (G) como agente entrecruzador. Las MIs permiten obtener NPs-Q de alta monodispersidad y de tamaño controlable cambiando el contenido acuoso del nanoreactor ($W_0 = [\text{agua}]/[\text{surfactante}]$).¹ El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de la interfaz micelar (catiónica vs aniónica) en la síntesis de NPs-Q. Para ello se emplearon MIs de cloruro de bencil-hexadecil-dimetilamonio (BHDC) y de bis(2etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT). **Resultados:** NPs-Q preparadas en MIs de BHDC y AOT de $W_0=5$ fueron caracterizadas por dispersión dinámica de luz mostrando diámetros de 234 y 134 nm respectivamente; con baja polidispersidad y carga superficial positiva. Al estudiar el efecto de W_0 en el tamaño final de NPs-Q se encontró que este aumenta al incrementar el contenido acuoso del nanoreactor. Por otro lado, para cada valor de W_0 el diámetro fue menor al emplear MIs de AOT. Para comprender el rol de la interfaz micelar en la síntesis de NPs-Q se desarrolló un modelo molecular evaluado mediante simulaciones por computadora. Se consideró el interior micelar acuoso conteniendo Q y agua en su interior y a la interfaz micelar como un casquete continuo cargado negativa (MIs de AOT) o positivamente (MIs de BHDC). El solvente no polar y la cola hidrocarbonada de los surfactantes se modelaron como un medio continuo externo de baja constante dieléctrica. Se determinó la distribución en equilibrio de Q en el interior de la cavidad. Los resultados indicaron que Q se encuentra próximo a la interfaz micelar en MIs de AOT mientras que en MIs de BHDC hay presencia de polímero en toda la cavidad y tiende a cero en proximidades de la interfaz. Al aumentar W_0 , Q se acerca a la interfaz en MIs de AOT y se aleja en MIs de BHDC. Los cálculos realizados indicaron que las moléculas de H₂O están en íntimo contacto con la interfaz en ambos sistemas micelares. **Conclusiones:** Estos resultados en conjunto con las determinaciones experimentales muestran que la interacción interfaz-H₂O y la localización de Q juegan un papel fundamental en la reacción de entrecruzamiento de Q al emplear MIs como nanoreactores en la síntesis de NPs-Q.

Referencias bibliográficas:

1) Orellano M.S., Porporatto C., Silber J.J., Falcone R.D., Correa N.M., *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 171, 85–93.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J9 - SÍNTESIS *ONE-POT* DE REDES METAL- ORGÁNICAS BASADAS EN PORFIRINAS

Caraballo, Rolando Manuel^a; Gomez, Germán^b; Murugesu, Muralee^c; Holmes, Katie^c;
Soler-Illia, Galo J. A. A.^a y Hamer, Mariana^a

^a Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín, Av. 25 de Mayo y Francia (B1650KNA), San Martín, Argentina. E-mail: rmcaballo@unsam.edu.ar; mhamer@unsam.edu.ar

^b Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Almirante Brown, 1455 (5700). San Luis, Argentina.

^c Department of Chemistry and Biomolecular Sciences, University of Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canadá.

Las redes metal-orgánicas (MOFs, por las siglas en inglés para *Metal-Organic Frameworks*) son una clase de materiales compuestos de iones metálicos y moléculas orgánicas conectoras, que bajo ciertas condiciones se autoensamblan para formar redes cristalinas porosas altamente organizadas.¹ Este tipo de materiales tienen la capacidad de ser funcionalizados, permitiendo el ajuste de sus propiedades físicoquímicas y su uso en diversas aplicaciones, como adsorción, catálisis, luminiscencia y magnetismo.² Las porfirinas (P) y metaloporfirinas (MP) son bloques de construcción atractivos para la elaboración de MOFs, ya que puede modificarse tanto el centro metálico como los sustituyentes sobre el anillo aromático, actuando como conectores de diferentes topologías. Su reactividad introduce además la posibilidad de usar estos compuestos en aplicaciones puntuales tales como la catálisis o las energías renovables.³

En este trabajo se presentan los resultados de síntesis y exploración de un MOF a partir de la combinación de T4CPP (*meso*-tetra(4-carboxifenil)porfina), un ligando puente (4,4'-bipiridina, por ejemplo), un metal *d* divalente y un ión lantánido; a través de un procedimiento simple *one pot* en condiciones solvotermales. El material fue caracterizado por espectroscopías FTIR y UV-Vis, difracción de rayos-X de polvos (PXRD) y análisis térmicos. La presencia del lantánido en la estructura se determinó mediante medidas magnéticas.

La síntesis de estos MOFs sienta las bases para el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones únicas combinando las características moleculares de las MPs con las que surgen de la nueva arquitectura nanoporosa.

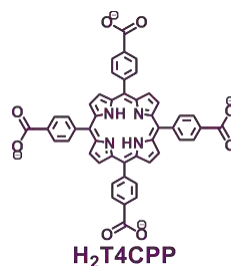
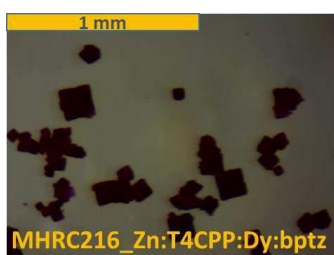


Figura 1: Fotografía de los cristales de uno de los MOFs obtenidos (izq.); estructura de T4CPP.

- (1) Furukawa, H.; M Iler, U.; Yaghi, O. M. —Heterogeneity within Order in Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3417–3430 DOI: 10.1002/anie.201410252.
- (2) Li, B.; Wen, H.-M.; Cui, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (40), 8819–8860 DOI:10.1002/adma.201601133.
- (3) Gao, W.-Y.; Chrzanowski, M.; Ma, S. Metal–metalloporphyrin Frameworks: A Resurging Class of Functional Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5841–5866 DOI: 10.1039/C4CS00001C.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISCOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J10 - DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE SENSORES DE EXPOSICIÓN UV

Missoni, Leandro Luis^{1,2}, Perullini, Mercedes², Garibaldi, Daniel³, Martínez Ricci, María Luz²

1. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Argentina.

2. CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

3. Universidad Nacional de Lanús, Departamento de Desarrollo Productivo y Tecnológico. Docente Logística de la Seguridad en la Lic. en Planificación Logística.

missioni@qi.fcen.uba.ar

Introducción En este trabajo, se propuso desarrollar un sensor de exposición a luz UV para su aplicación en la industria textil, mediante la infiltración de un colorante fotocromático en una matriz de alúmina porosa. El dispositivo se basa en un colorante de la familia de los espiropiranos (SP), el cual se infiltra en un film delgado de óxido de aluminio anodizado (AAO).

Resultados En una primera etapa, se trabajó sobre films de AAO como soporte del dispositivo que se busca desarrollar. Se sintetizaron diversas películas delgadas de AAO en las cuales se variaron las condiciones de anodizado (tiempo y voltaje aplicados). También se trabajó sobre un post-tratamiento de acidificación de la película delgada para aumentar su porosidad. Las películas fueron caracterizadas por espectrofotometría de reflectancia y microscopía electrónica de barrido (SEM). Mediante simulaciones de la respuesta óptica de los films dieléctricos de AAO y las mediciones SEM, se estimaron los espesores y porosidades de los films obtenidos, los cuales resultaron del orden de 100-1000 nm y del 10-30%, respectivamente, dependiendo de las condiciones de síntesis. En una segunda etapa, se investigaron distintas técnicas de infiltración del colorante en los films, mediante el uso de soportes poliméricos de polietilenglicol (PEG, PM 4000) y de silicona comercial (SiL, Sylgard® 184). De los compósitos SP@AAO se estudiaron variables tales como grado de infiltración, resistencia al lavado, fotocromismo, degradación del colorante, entre otras. Las muestras estudiadas fueron caracterizadas por espectrofotometría de reflectancia e infrarroja. Se destaca que si bien las muestras SP:PEG@AAO mostraron una buena infiltración, su resistencia al lavado fue baja. En el caso del compósito SP:SiL@AAO, se obtuvieron films infiltrados con colorante, con mejor resistencia al lavado, pero que no poseían propiedades fotocromáticas. Para estudiar este comportamiento, por un lado se realizaron funcionalizaciones para variar la reactividad de grupos oxhidrilos superficiales mediante técnicas de post-grafting y por otro se varió el pH de la superficie debido a que el SP muestra acidocromismo.

Conclusiones Se logró la infiltración de un colorante fotocromático en películas delgadas de aluminio anodizado utilizando soportes poliméricos. La interacción del colorante con películas de AAO afecta el fotocromismo del compósito, por lo cual se propusieron distintos métodos de eliminación de este efecto, los cuales se encuentran en desarrollo.

Referencias

- 1) Klajn, R. (2014). Chemical Society Reviews, 43(1), 148-184.

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J11 - ESTRUCTURACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE Ag@PMAA MEDIANTE INTERFERENCIA LASER PULSADA

Mulko, Lucinda;^{1,2} Green, Agustín;¹ Rossa, Maximiliano;^{1,2} Pino, Gustavo^{1,2}

¹INFIQC (CONICET, Universidad Nacional de Córdoba -UNC-), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, ²Centro Láser de Ciencias Moleculares, UNC, Ciudad Universitaria, X5000IUS Córdoba, Argentina
lmulko@exa.unrc.edu.ar; gpino@fcq.unc.edu.ar

Introducción: Las superficies estructuradas poseen propiedades especiales que las hace particularmente interesantes para ser empleadas en diversas aplicaciones biotecnológicas. La técnica de Estructuración por Interferencia Láser Directa¹ (DLIP) permite crear nano/micro estructuraciones periódicas sobre diferentes materiales poliméricos. Como inconveniente, para lograr la estructuración por DLIP, el polímero debe ser capaz de absorber luz a la λ de emisión del láser. Es posible sortear este inconveniente mediante el uso del mismo con un colorante adecuado que actúe como cromóforo y permita la absorción de los fotones.

Este estudio, plantea el empleo de nanoclusters fluorescentes de plata (AgNCIs)² como agentes cromóforos para estructurar a 355 nm utilizando DLIP un polímero transparente a esa longitud de onda como el ácido polimetilmetacrílico (PMAA). El PMAA, además tiene la capacidad de estabilizar los AgNCIs y conferirle propiedades fluorescentes. Este trabajo describe el uso de DLIP para crear patrones en AgNCIs estabilizados con PMAA sobre películas de borosilicato (Ag@PMAA). Las superficies se caracterizaron por espectroscopia de UV-Vis y microscopías SEM, CLSM y AFM.

Resultados: Las Figuras 1.a y 1.b muestran microscopías ópticas de films de PMAA y Ag@PMAA tratados por DLIP a 355 nm, indicando la importancia de la presencia de los AgNCIs para lograr la estructuración. La Figura 1.c muestra la imagen AFM de Ag@PMAA con tres pulsos láser por DLIP. Además, se observó que el film estructurado mantiene las propiedades fluorescentes de los AgNCIs.

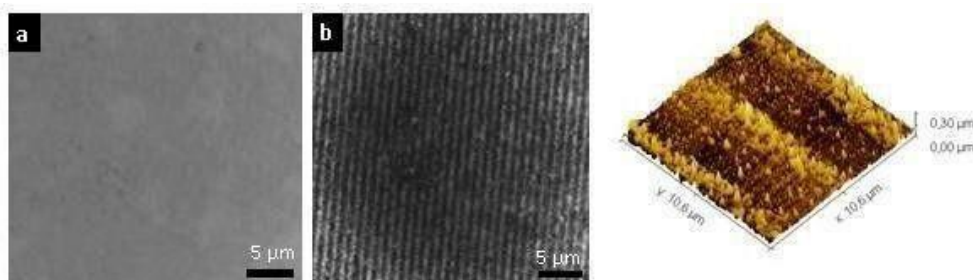


Figura 1: Micrografía de a) PMAA y b) Ag@PMAA DLIP 1 pls. c) AFM) Ag@PMAA DLIP 3 pls.

Conclusión: Se mostró la importancia de la presencia de AgNCIs para lograr la estructuración de films de Ag@PMAA por DLIP a 355 nm. Se propuso un mecanismo que explica el rol de los AgNCIs y se caracterizaron las propiedades fluorescentes de los films modificados.

Referencias:

- 1) Lasagni, A. F. *et al. Laser-based Micro and Nanoprocessing*, **2017**, 1009211-1.
- 2) Kunwar, P. *et al., J. Sci. Rep.*, **2016**, 6:23998, 1-6.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J12 - NANOCOMPUESTO BACTERICIDA Y BACTERIOSTÁTICO CON CAPACIDAD DE REUTILIZAR.

Melisa, Monerris^{1,2}, Broglia Martin^{1,3}, Yslas, Ines², Barbero, Cesar¹ y Rivarola Claudia¹.

¹Departamento de Química. Fac. Cs. Ex., Fcoqcas y Nat. Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC)-CONICET. Ruta 8 y 36 Km 601, X5804ZAB, Río Cuarto (Córdoba), Argentina.

²Departamento de Biología Molecular. Fac. Cs. Ex., Fcoqcas y Nat. Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC)-CONICET.

³Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC)-CONICET.

crivarola@exa.unrc.edu.ar

Los nanocompuestos antimicrobianos se están utilizando como terapia antibacteriana alternativa que permite eliminar las bacterias patógenas resistentes a los antibióticos. Los nanocompuestos estudiados se basan en una matriz de hidrogel biocompatible y nanopartículas de Ag. Se sintetizaron mediante la absorción de una solución de AgNO₃ dentro del hidrogel polimérico y la irradiación posterior con luz UV sin utilizar agentes tóxicos. (1,2) Las matrices utilizadas se basaron en N-isopropilacrilamida (NIPAM) y copolímeros con monómeros vinílicos que contienen grupos neutros, aniónicos y catiónicos: Ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (AMPS), N-hidroxietilacrilamida (HEAA), Cloruro de (3-Acrilamidopropil) Trimetilamonio (APTMAC).

Los nanocompuestos se caracterizaron por microscopía electrónica y se siguió la cinética de liberación de iones Ag⁺ por espectroscopia UV visible (2) en condiciones similares a las de cultivo bacteriano (37 °C en PBS pH 7.4). Se realizó el recuento de unidades formadoras de colonias (UFC) en medio LB y se midieron los diámetros de halos formados en el tiempo durante el contacto del control (hidrogel) y nanocompuesto en platos de agar contra *Pseudomonas aeruginosa*. La reutilización de los materiales se demostró mediante la siembra sucesiva de la cepa en nuevas placas de cultivo y manteniendo el nanocompuesto aún cargado con nanopartículas. En todos los casos, se observaron halos de inhibición bactericida y bacteriostático. Se compara el comportamiento de cada nanocompuesto para analizar el efecto causado por las características físicoquímicas del material soporte. El nanocompuesto catiónico fue quien mostró su actividad antibacteriana por un periodo de tiempo mayor a 14 días y en menor tiempo continúan el hidrogel neutro y aniónico. Por lo tanto, el efecto antibacteriano depende de la composición del material soporte y las interacciones matriz-nanopartículas.

Referencias

- 1) Broglia, M. F. *et al. Mater. Res. Express*, **2019**, 6, 055021.
- 2) Monerris, M. *et al. Express Polymer Letters*, **2017**, 11, 946–962.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J13 - "CATÁLISIS ENZIMÁTICA EN MEDIOS CONFINADOS PARA LA ELUCIDACIÓN DEL MECANISMO DE ACCIÓN DE UN PATÓGENO"

Gomez Rodriguez Esteban Ignacio, Beassoni Paola, Correa N. Mariano, Moyano Fernando.

Departamento de Química. Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta Nacional. 36 – Km 601. Río Cuarto, Córdoba, Argentina Email: egomez@exa.unrc.edu.ar.

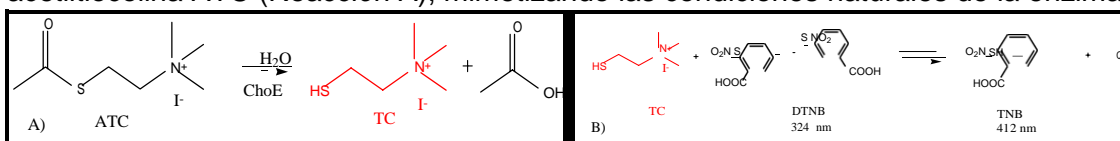
Introducción:

Las micelas inversas son un tipo de sistema supramolecular autoensamblado que se obtiene disolviendo moléculas anfifílicas en un solvente orgánico no polar. Su estructura es tal que los grupos cabezas polares del surfactante constituyen el corazón polar del agregado mientras que las colas hidrocarbonadas se extienden hacia la solución orgánica no polar. El agua se ubica en el centro polar del agregado donde se forma una gota o "laguna acuosa" de forma esférica rodeada por el surfactante. Una de las moléculas más utilizadas para formar estos agregados es el aniónico dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT). Dentro de esta laguna acuosa es posible, entre otras cosas, disolver enzimas y llevar a cabo reacciones enzimáticas.

La enzima (ChoE) es una Colinesterasa proveniente de *Pseudomonas aeruginosa*, que se encuentra en el espacio periplásmico de la bacteria. Este organismo, es un patógeno oportunista y constituye la principal causa de infecciones hospitalarias. ChoE, ha sido relacionada con la colonización del epitelio corneal por parte de la bacteria permitiéndole establecer una infección y causar queratitis. Esta enzima resulta de interés estudiarla en medios confinados ya que no tiene homología con la colinesterasa humana, lo cual la convierte en un posible blanco de acción farmacológico para combatir a este importante patógeno sin afectar al humano.

Resultados:

Se estudió la hidrólisis enzimática en medio micelar de un sustrato para ChoE tal como acetiltiocolina ATC (Reacción A), mimetizando las condiciones naturales de la enzima.



Mediante el empleo de un derivatizador (DTNB), el cual reacciona con la tiocolina (TC), se siguió la reacción mediante espectroscopia UV-visible ya que el producto final es un compuesto que absorbe a $\lambda = 412 \text{ nm}$ (Reacción B). Se varió la concentración de sustrato, a un $W = [\text{AOT}]/[\text{H}_2\text{O}] = 11$ y una $[\text{AOT}] = 0,1 \text{ M}$ en todos los sistemas supramoleculares estudiados.

La reacción fue seguida mediante el método de las velocidades iniciales y del mismo se desprende, tal cual lo esperado, que la velocidad aumenta con la concentración de sustrato; Además se determinaron los parámetros cinéticos de la enzima.

Conclusión:

Se comparó los resultados del medio micelar, con los ya existentes en agua [1]. Se observa que la eficiencia catalítica de la enzima es mucho mayor en medios confinados, posiblemente debido al su entorno restringido de movimiento, semejante al entorno natural de esta enzima.

¹Sanchez, D. G., Otero, L. H., Hernandez, C. M., Serra, A. L., Encarnacion, S., Domenech, C. E., Lissa, A. T. *Microbiological Research. Argentina*, **2012**, 167, 317-325.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J14 - COMPORTAMIENTO DE HIDROGELES BIOCOMPATIBLES COMO SISTEMAS DE TRANSPORTE DE ANTIOXIDANTES

Casadey Rocio¹, Rivarola Claudia² y Criado Susana¹

¹ Dpto. de Química, Facultad de Cs. Exactas Físicoquímicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Enlace Rutas 8 y 36, Km 601. Río Cuarto (Córdoba)

² Dpto. de Química, Facultad de Cs. Exactas Físicoquímicas y Naturales.

Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), Universidad Nacional de Río Cuarto. Enlace Rutas 8 y 36, Km 601. Río Cuarto (Córdoba)

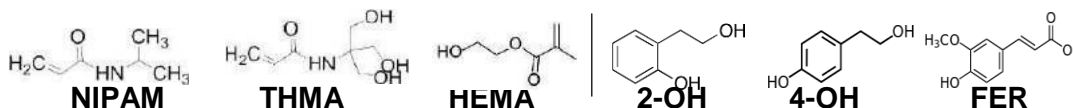
rcasadey@exa.unrc.edu.ar, crivarola@exa.unrc.edu.ar, scriado@exa.unrc.edu.ar

Introducción

Los hidrogeles son cadenas de polímeros entrecruzados que no se disuelven en agua y cuya estructura nanoporosa permite encapsular sustratos y nanopartículas para su transporte. En este caso, se estudiarán hidrogeles biocompatibles y no-citotóxicos (1) como materiales de transporte de antioxidantes en medio acuoso y su posible aplicación en matrices alimenticias.

Debido a la similitud estructural y propiedades fisicoquímicas favorables, se propone estudiar el comportamiento de poly(N-isopropilacrilamida-co-8% Hidroxietilacrilamida) / **PNIPAM-co-HEMA** y poly(N-isopropilacrilamida-co-8% N-acrilóil-tris-(hidroximetil) aminometano) / **PNIPAM-co-THMA** como materiales soportes de antioxidantes como: 2-(2-hidroxietil) fenol / **2-OH**, y su isómero 4-(2-hidroxietil) fenol / **4-OH** y Acido ferúlico / **FER**.

Estructura química de monómeros / Estructura química de antioxidantes:



Resultados y Conclusiones

La capacidad de hinchamiento en equilibrio de los hidrogeles permite la incorporación de los sustratos con valores de Coeficientes de Partición (Cp) hidrogel/ solución acuosa cercano o mayor a 1 en todos los casos. Los antioxidantes son liberados progresivamente en ambas matrices logrando hasta el 20% de sustrato liberado respecto al sustrato cargado. El isómero 4-OH muestra una cinética de liberación más retardada en PNIPAM-co-THMA respecto a 2-OH. Mientras que FER muestra un CP>1 y la capacidad de liberación es bastante menor respecto a los isómeros mencionados. Por lo tanto, la cinética de liberación del sustrato depende claramente de las características estructurales del antioxidante y de las posibles interacciones entre la matriz y el sustrato.

Los materiales soportes propuestos tienen la capacidad de transportar el antioxidante y liberarlo progresivamente. La cinética y tiempo de liberación del antioxidante podría regularse modificando la composición química del material de transporte. Debido a que la capacidad antioxidante se encuentra favorecida en medios con pH básicos (2), se intentará estudiar a futuro el comportamiento de estos sistemas bajo esas condiciones.

Referencias

- 1) Rivero, R. *et al*, Colloids Surf B Biointerfaces **2017**, 158, 488–497.
- 2) Casadey, R. *et al.*, Food Chem., **2019**, 285, 275-281.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**J15 - MODIFICACIÓN DE LA PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS DEL
PZT MEDIANTE EL AGREGADO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA**

Di Marco, Ma. Belén*; Roldán, Ma. Virginia; Santiago, Ma. Luz; Imhoff, Lucía;
Pellegrini, Nora; Stachiotti, Marcelo

Instituto de Física de Rosario, CONICET, Universidad Nacional de Rosario
27 de Febrero 210 Bis, Rosario, Argentina.
*dimarco@ifir-conicet.gov.ar

Los materiales cerámicos de tipo zirconato-titanato de plomo (PZT) constituyen una de las familias de materiales ferroeléctricos y piezoelectricos más ampliamente utilizados en todo el mundo debido a su polarización remanente y coeficiente piezoelectrico elevados. Recientemente, estos materiales también han sido estudiados para su utilización en energía solar, debido al efecto ferroeléctrico fotovoltaico (FE-PV) que presentan; sin embargo, su baja eficiencia ha hecho difícil su aplicación. Afortunadamente, las propiedades del PZT pueden ser optimizadas mediante dopaje. Se ha reportado un importante incremento de las respuestas ferroeléctrica¹ (polarización remanente) y fotovoltaica² (fotocorriente) en películas delgadas de PZT mediante la incorporación de nanopartículas de Ag y Ag₂O.

En este trabajo se estudió la incorporación de nanopartículas de plata en películas delgadas de PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃. Las nanopartículas, de tamaño medio $\approx 4\text{nm}$, se sintetizaron a partir de la reducción química de AgNO₃ en etanol, utilizando el polímero PVP como estabilizante³. Para la síntesis de las películas delgadas multicapas se utilizó un método de depósito de solución en fase líquida (CSD) por *Spin-Coating*, utilizando una técnica *Sol-Gel* modificada empleando acetoin como agente quelante⁴. Se prepararon cuatro muestras con distinta disposición de las NPs en la matriz de PZT, según se esquematiza en la TABLA 1.

Todas las películas delgadas resultaron libres de *cracks*. No se observó presencia significativa de fase secundaria. Las muestras presentaron ciclos de histéresis saturados a 50 Hz, con polarización remanente máxima indicada en la TABLA 1.





Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Película delgada de PZT sin dopar, de 6 capas.	Película de PZT dopada: coloide de Ag-NPs depositado en capas por <i>Spin-Coating</i>	Película de PZT dopada: coloide de Ag-NPs incorporado en los <i>Soles</i> precursores de PZT	Película de PZT dopada: coloide de Ag-NPs incorporado por capas y en los <i>Soles</i> de PZT
			
$P_r = 28\mu\text{C} / \text{cm}^2$	$P_r = 30\mu\text{C} / \text{cm}^2$	$P_r = 36\mu\text{C} / \text{cm}^2$	$P_r = 35\mu\text{C} / \text{cm}^2$

TABLA 1: Descripción de las muestras sintetizadas y polarización remanente medida en cada caso

Se concluye que el dopaje de las películas delgadas mediante incorporación de nanopartículas de plata en los *Soles* precursores de PZT incrementa significativamente la respuesta ferroeléctrica del material.

Referencias

- 1) WANG, J., et al. *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, **2018**, p. 1-8.
- 2) YANG, X., et al. *Advanced Materials*, **2012**, vol. 24, n9, p. 1202-1208.
- 3) ROLDÁN, M. V., et al. *Anales AFA*. **2008**. p. 166-170.
- 4) IMHOFF, L., et al. *J. of Sol-Gel Science and Technol.*, **2017**, vol. 83, n2, p. 375-381.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J16 - SILSESQUIOXANOS FUNCIONALIZADOS COMO CO-INICIADORES DE FOTOPOLIMERIZACIÓN VINÍLICA

Gallastegui Antonela¹, Chesta Carlos¹, Palacios Rodrigo¹ y Gomez María Lorena¹.

Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto y CONICET, Campus Universitario, 5800, Río Cuarto, Argentina
mlgomez@exa.unrc.edu.ar

Introducción El desarrollo de nuevos sistemas fotoiniciadores solubles en agua representa un desafío para cumplir con las demandas actuales en el área de materiales poliméricos. El uso de aminas alifáticas como co-iniciadores de fotopolimerización dificulta su aplicación en la síntesis de biomateriales por su toxicidad ya que las mismas pueden permanecer sin reaccionar en el material final. Los silsesquioxanos funcionalizados (SSOF) con grupos amino y acrilato pueden responder a los requerimientos de un adecuado fotoiniciador, presentando la ventaja de actuar también como entrecruzantes solubles en medio acuoso, una dificultad que tienen este tipo de compuestos [1]. Los SSOF son macromoléculas de estructura general $R_1Si(OR_2)_3$ obtenidas por procesos sol-gel. En este trabajo se propone la síntesis de diversos SSOF como co-iniciadores/entrecruzantes de fotopolimerización empleando luz visible y Riboflavina (Rf, Vitamina B2) como sensibilizador.

Resultados Se sintetizaron diversos SSOF por sustitución y proceso sol gel (Figura 1), los cuales fueron caracterizados por UV-MALDI-TOF MS, ²⁹Si-NMR, ¹H-NMR y FTIR. Se determinaron los espectros de especies transitorias de la Rf en presencia de los SSOF mediante la técnica laser flash fotólisis, comprobando la presencia de especies radicalarias. Para el SSOF-2 se incorporó TEOHA. Se realizaron estudios de velocidad de polimerización de HEMA mediante espectroscopía FTIR para los sistemas fotoiniciadores Rf/SSOF, empleando como fuente de luz LEDs azules (λ_{max} : 452nm) (Figura 2). Finalmente, se sintetizaron hidrogeles de AAm/HEMA por fotopolimerización, determinando su capacidad de hinchamiento a dos pHs.

Conclusiones Los SSOF fueron caracterizados estableciendo las estructuras más representativas. A partir de los espectros de las especies transitorias se determinó el mecanismo reductivo de la Rf, por el cual los radicales amino de los SSOF son capaces de iniciar la polimerización radicalaria. Las velocidades de polimerización de los distintos sistemas Rf/SSOF en todos los casos son superiores a la del sistema de referencia Rf/TEOHA. Empleando estos nuevos sistemas fotoiniciadores se sintetizaron hidrogeles de AA/HEMA, los que presentan excelentes capacidades de absorción.

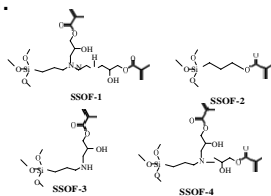


Figura 1. Estructuras representativas.

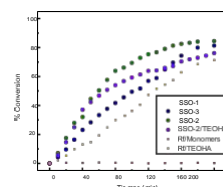


Figura 2. Perfiles de velocidad de polimerización.

Referencias

- 1) Gomez, M. L., et al. *Polymer*, **2008**, 49, 3648-3653.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**J17- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PERLAS DE ALGINATO E
HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES PARA LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO
(V)**

Etcheverry Mariana, Luengo Carina y Zanini Graciela.

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)- CONICET,
Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Argentina. mariana.etcheverry@uns.edu.ar;
cluengo@uns.edu.ar; gzanini@uns.edu.ar

Introducción: En la Argentina son numerosas las zonas abastecidas con aguas subterráneas que deben enfrentar el problema de la contaminación con arsénico y los riesgos que trae aparejados. El 10% de los argentinos vive expuesto a esta amenaza hídrica¹. En los últimos años ha crecido el interés por el desarrollo de biomateriales formados por sólidos inorgánicos y biopolímeros (biodegradables y no-tóxicos) para su utilización en la eliminación de contaminantes. Un biopolímero muy utilizado es el alginato, el cual es soluble en agua pero en presencia de iones Ca^{2+} forma geles en forma de perlas. El objetivo del trabajo fue sintetizar biomateriales en forma de perlas formados por arcilla y alginato para ser luego estudiados como adsorbentes de arsénico (V), que sean reutilizables y de fácil extracción del medio de reacción. Se utilizaron dos tipos de arcillas: hidróxidos dobles laminares (HDL) y montmorillonita férrica. Los HDL son arcillas laminares con carga positiva en su estructura debido a sustituciones isomórficas mientras que la montmorillonita férrica presenta cargas negativas en su estructura en la cual se intercaló Fe^{3+} .

Resultados y Conclusiones: Se sintetizaron perlas de alginato-HDL Mg/Al (A-HDL), alginato-HDL Mg/Al/Fe (A-Fe-HDL) y alginato-FeMont (A-Fe-Mont) y se las caracterizó por análisis elemental, análisis térmico, difracción de rayos X, microscopía digital y movilidad electroforética. Se estudió el efecto de la fuerza iónica y el tipo de agitación sobre la estabilidad de las perlas, como también la cinética de adsorción de arseniato a las concentraciones iniciales de $8,05 \times 10^{-5}$ M y $1,06 \times 10^{-4}$ M sobre los tres tipos de perlas. Las perlas A-Fe-Mont presentan una apariencia y tamaño más homogéneos comparadas con las perlas A-HDL. Las perlas no son estables en presencia de NaCl 0,1 M pero en NaCl 0,01 M son estables por más de un mes. El uso de agitador magnético produce la destrucción de las perlas con la posterior liberación del sólido, mientras que el uso de un agitador rotatorio mantiene la integridad de las mismas por tiempos superiores a un mes. El equilibrio de adsorción se alcanzó aproximadamente a los 5 días lo cual podría indicar un proceso de difusión importante en el interior de las perlas. Se comparó la cantidad adsorbida de arseniato sobre las tres perlas y se observó que a todos los tiempos y a la misma concentración inicial, la cantidad adsorbida de arseniato sobre las perlas sigue el orden: A-Fe-HDL > A-HDL > A-Fe-Mont. Hasta el momento se puede decir que las perlas formadas con alginato y HDL de Mg/Al/Fe serían de estos materiales los más prometedores para ser utilizados en la remediación de aguas.

Referencias

- 1) Nicolli, H.B.; Bundschuh, J.; Blanco, M.C.; Tujchneider, O.C.; Panarello, H.O.; Dapeña, C.; Rusansky, J.E., *Science Total Environ.*, **2012**, 429, 36–56.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J18 - MORFOLOGIA E HIDROFILICIDAD/HIDROFOBICIDAD DE SUPERFICIES POLIMERICAS ESTRUCTURADAS CON PERIODICIDAD MONO/BIDIMENSIONAL MEDIANTE INTERFERENCIA LASER

Mulko, Lucinda; Rovasio, Valentina A.; Saravia, Paula; Paredes, Jorge; Pino, Gustavo; Rossa, Maximiliano

INFIQC (CONICET, Universidad Nacional de Córdoba -UNC-), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, UNC, Ciudad Universitaria, X5000IUS Córdoba, Argentina
mulkole@gmail.com.ar; mrossa@fcq.unc.edu.ar

Introducción: Los reinos animal y vegetal presentan variados ejemplos de superficies caracterizadas por micro/nanoarquitecturas con periodicidad mono o bidimensional, ya sea individuales o en orden jerárquico. Entre estos últimos cabe mencionar la pata del geco, cuyas estructuras jerárquicas le permiten adherirse a cualquier superficie, y la hoja del loto, con propiedades superhidrofóbicas y antibacterianas.¹

La ciencia de materiales ha aplicado técnicas láser para generar topografías microestructuradas sobre variados sustratos, con propiedades superficiales modificadas como la resistencia a la fricción y la hidrofiliidad /hidrofobicidad (mojabilidad). En este trabajo se utilizó la estructuración por interferencia láser directa (*DLIP*),² para generar patrones periódicos bioinspirados sobre el polímero comercial y biocompatible poliimida, en base al fenómeno de interferencia de haces láser pulsados con coherencia defase.

Resultados: Empleando *DLIP* estándar,² y pulsos individuales de un láser de Nd:YAG (355 nm; 600 mJ/cm², 10ns), se fabricaron superficies con patrones periódicos (2-3 μm) lineales (PI-líneas), cuadrículas (PI-pilares), rombos (PI-rombos), hexágonos, y montañas (PI-3D), variando el número de pulsos consecutivos (1-4) y de haces (2-3) que interfieren sobre la muestra (Figura 1). Mediciones de ángulo de contacto del agua (W.C.A) (Tabla 1) muestran un aumento de la hidrofobicidad de las superficies estructuradas con respecto a las no modificadas.

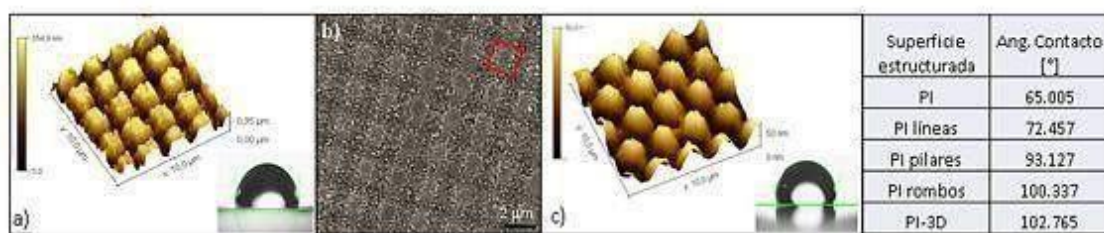


Figura 1: Imagen a) AFM, W.C.A. y b) SEM de PI-pilares c) AFM y W.C.A. de PI-3D

Tabla 1: Valores de W.C.A. para las estructuras de PI

Conclusiones: La *DLIP* permite generar superficies bioinspiradas estructuradas periódicamente, y carácter marcadamente hidrofóbico (W.C.A > 90°) en arquitecturas bidimensionales, que podrían minimizar la adhesión de líquidos y microorganismos, con potencialidad para su utilización en dispositivos microfluídicos y antimicrobianos.

Referencias:

- 1) S. Alamri, A.I. Aguilar-Morales and A. F. Lasagni, *Eur. Polym. J.*, **2018**, 99, 27-37.
- 2) D. F. Acevedo and coworkers, *Adv. Eng. Mater.*, **2007**, 9, 99-103.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J19 - DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL LÍQUIDO IÓNICO PRÓTICO NITRATO DE ETILAMONIO NANOCONFINADO EN MATRICES POROSAS DE ÓXIDO DE SILICIO MEDIANTE TÉCNICAS DE RMN

Lépori Cristian¹ y Vaca Chávez Fabián^{1,2}

¹Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET. Argentina. clepori@exa.unrc.edu.ar

²Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.

Introducción: Los líquidos iónicos (LIs) son sales líquidas formadas por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos. El nitrato de etilamonio (EAN) es el LI prótico más estudiado, se utiliza en reemplazo de los disolventes orgánicos tradicionales como medio de reacción o en electroquímica como un disolvente conductor, entre otras aplicaciones (1). Pero esta naturaleza líquida provoca dificultades, tales como envasado, fugas y portabilidad. Por esto, el estudio del confinamiento de LIs dentro de matrices porosas adquirió gran importancia en los últimos tiempos, ya que mantiene su dinámica líquida pero con un comportamiento de material sólido, tal es así que en baterías de litio funcionan eficazmente como electrolitos sólidos (2). Por otro lado, ya es conocido que la técnica de RMN es sensible al orden y a la dinámica molecular. En particular, las mediciones de los tiempos de relajación spin-red (T_1) y spin-spin (T_2) brindan información detallada sobre las interacciones intramoleculares y/o intermoleculares y los movimientos de reorientación molecular (3). El propósito de este trabajo fue estudiar las características dinámicas de EAN confinado en matrices de óxido de silicio con poros del orden de los nanómetros, como así también la organización molecular y la interacción fluido-poro.

Resultados: Se llevaron a cabo mediciones de T_1 y T_2 en función de la temperatura en un rango entre T_m y T_m+120 °C, donde T_m es la temperatura fusión del LI. Además, se midieron los perfiles de relajación de T_1 , es decir, la dependencia con la frecuencia de Larmor de T_1 (NMRD, su sigla en inglés). Los sistemas estudiados fueron el LI prótico EAN confinado en matrices porosas con poros entre 3nm y 60nm. Con estos resultados es posible obtener información sobre la dinámica molecular en diferentes escalas de tiempo entre 10^{-10} y 10^{-5} seg.

Conclusiones: Se observó que los tiempos de relajación cambian de manera notable reflejando el efecto del confinamiento del LI prótico EAN debido a la interacción de éste con la superficie del poro. Este efecto es más notorio cuando el tamaño de poro está por debajo de los 5 nm, el cual se ve reflejado en los perfiles de relajación donde las curvas obtenidas reflejan movimientos muchos más lentos que en *bulk*.

Referencias

- 1) Komatsue, L., *J. Chem. Eng. Japan*, **1977**, 10, 200-205.
- 2) Zhang S., Zhang J., Zhang Y., Deng Y., *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 6755-6833.
- 3) Ordikhani-Seyedlar A., de Almeida Martins J., Sebastiao P. J., Jardim Beira M. J., Stapf S., Vaca Chávez F. and Mattea C., *Magn. Res. Chem.*, **2018**, 56(2), 108.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J20 - MATERIALES COMPUESTOS PARA LA FOTOGENERACIÓN DE ESPECIES REACTIVAS DE OXÍGENO: POTENCIAL APLICACIÓN EN DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS

Waiman Carolina¹, Natera José², Massad Walter² y Zanini Graciela¹

1- INQUISUR, Depto. de Química, Universidad Nacional del Sur (8000) Bahía Blanca

2- Depto. de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto (5800) Río Cuarto
carolina.waiman@uns.edu.ar

Introducción: La presencia de contaminantes en aguas es un problema en crecimiento a nivel mundial. Este inconveniente genera el interés por el estudio de metodologías capaces de degradar contaminantes; en este sentido los procesos fotosensibilizados por la vitamina B2 (Rf) aparecen como una alternativa amigable al medio ambiente. La absorción de radiación visible por parte de Rf desencadena una serie de reacciones fotoquímicas que incluyen la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) que, eventualmente, producirían la oxidación de contaminantes. El inconveniente que presenta la Rf es su solubilidad en agua por lo cual es necesario incorporarla en un material que permita soportarla y que no afecte sus propiedades fotoquímicas. La inclusión de Rf dentro de perlas del biopolímero alginato es una opción viable ya que son no tóxicas y pueden ser retiradas del medio acuoso por gravedad evitando el proceso de filtración. Para poder incorporar Rf sin que se libere del interior de la perla se utilizó riboflavina-5'-fosfato (RfPO₄) que posee prácticamente las mismas propiedades fotoquímicas que la Rf y un adsorbente no coloreado como la boehmita, un mineral de la familia de los oxohidróxidos de aluminio.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar y caracterizar materiales compuestos por alginato-boehmita-RfPO₄ capaces de generar ROS.

Resultados: Se estudió la adsorción de RfPO₄ sobre boehmita mediante isothermas de adsorción, FTIR y potencial zeta. Posteriormente, se sintetizaron materiales compuestos por alginato-boehmita-RfPO₄ de acuerdo con la síntesis descrita por Etcheverry et al.¹ Una vez sintetizado el material se procedió a su caracterización general mediante DRX, FTIR, SEM y a su caracterización fotoquímica mediante absorción Uv-vis, emisión, microscopía de fluorescencia, microscopía confocal, y ensayos de generación fotoquímica de ROS. Los resultados indican que la RfPO₄ se adsorbe a la boehmita a través de la formación de complejos superficiales de esfera interna. En cuanto a las perlas, se logró retener RfPO₄ logrando que no se libere al medio acuoso y lo más importante es que en esas condiciones la RfPO₄ conserva sus propiedades fotofísicas y su capacidad para fotogenerar ROS.

Conclusiones: Los materiales compuestos alginato-boehmita-RfPO₄, que son no tóxicos y fáciles de manipular, logran que la RfPO₄ conserve su capacidad de generación de ROS y luego puedan ser retirados fácilmente del medio acuoso. Esto los hace materiales prometedores para ser utilizados en la remediación de aguas contaminadas.

Referencias:

- 1) Etcheverry, M., Cappa, V., Trelles, J., Zanini, G., *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, 5, 5868–5875.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**J21 - PREPARACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO: CELULOSA-MAGNETITA
PARA LA INMOVILIZACIÓN DE α -AMILASA A. ORYZAE**

Fernanda M. Rojas ^(1,3), Adela I. Mercado ^(2,3), Juan J. Rodríguez Zotelo ^(1, 2,3), Fernando F. Soria ^(2,3)

(1) Facultad de Ciencias Naturales. Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

(2) Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, 4400, Salta, Argentina.

(3) INIQUI-CONICET

Correo Electrónico (autor de contacto): rojas.fernanda9310@gmail.com

Introducción: Las enzimas son catalizadores naturales de gran importancia pero su uso está limitado por su elevado costo de producción y la estabilidad en el almacenaje. La inmovilización enzimática permite mejorar la estabilidad y la reutilización de estos catalizadores. En el presente trabajo se estudió la obtención de nanocelulosa a partir del bagazo de caña de azúcar, un residuo de la molienda. Posteriormente se preparó un material compuesto: nanocelulosa-magnetita, para inmovilizar por adsorción α -amilasa *A. oryzae* de origen comercial (derivado inmovilizado). Esta enzima es empleada principalmente en la obtención de jarabes de glucosa o fructosa a partir de almidón de maíz. La nanocelulosa se obtuvo a partir de una hidrólisis ácida ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HNO}_3$) del bagazo, luego se realizó un tratamiento alcalino con NaOH y posteriormente se incorporó soluciones de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursores de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . El soporte preparado fue caracterizado por SEM y los derivados inmovilizados por pH óptimo, temperatura de máxima actividad, actividad retenida y reutilización.

Resultados: En las micrografías SEM se observa el depósito de partículas de magnetita sobre celulosa. El pH óptimo y la temperatura de máxima actividad del derivado inmovilizado resultó de 6 y 60°C , respectivamente y retuvo un 50% de actividad luego de quinto reuso.

Conclusiones: Las técnicas de caracterización permitieron confirmar la obtención de celulosa y la preparación del material compuesto. Los ensayos de actividad demuestran que el enlace entre la enzima y el soporte existe y es efectivo.

Referencias

- (1) *Potential applications of enzymes immobilized on/in nano materials: A review.* S. A. Ansari and Q. Husain. *Biotechnology Advances* (2012), 30, 512–523.
- (2) *Modification and characterization of natural aluminosilicates, expanded perlite, and its application to immobilize α -amylase from *A. oryzae*.* J. Rodríguez, F. Soria, H. Geronazzo, H. Destefanis. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. (2017).



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J22 - RESPUESTA ESPECTROELECTROQUÍMICA DE CAPAS COMPACTAS DE ZnO

Vázquez, Cecilia I.^{1,2}, Baruzzi, Ana María^{1,2} e Iglesias, Rodrigo A.^{1,2}.

cvazquez@unc.edu.ar

¹ Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Físicoquímica.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET. Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba INFIQC.

Pabellón Argentina Ala 1 Piso 2. Ciudad Universitaria. Córdoba. Argentina.

Introducción: En los últimos años, se ha generado un gran interés en el desarrollo y optimización de materiales híbridos semiconductores para su aplicación en la fabricación diversos dispositivos optoelectrónicos, tales como celdas solares, diodos emisores de luz, fotodetectores, etc. En particular, el ZnO es un material muy interesante para estos fines, ya que es un semiconductor directo con dopado natural tipo-n (posee un band gap de 3,37eV) y es biológicamente compatible, por lo que su uso no genera residuos altamente tóxicos para el medio ambiente.

El objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades ópticas del ZnO y cómo varían con el potencial aplicado.

Resultados: Se realizó la electrodeposición galvanostática de ZnO sobre ITO mediante diferentes programas de pulsos múltiples de corriente a partir de soluciones de $Zn(NO_3)_2$ 0,1M a 70°C. A su vez se caracterizó el sistema mediante microscopía electrónica de barrido y se estudió su respuesta espectroelectroquímica, es decir, cómo cambia el espectro de absorbancia del ZnO a diferentes potenciales catódicos.

Conclusiones: La morfología del ZnO cambia dependiendo de la densidad de corriente de deposición utilizada. Por otra parte, en la respuesta espectroelectroquímica, fue posible observar el fenómeno de Burstein-Moss y que la magnitud del cambio de absorbancia depende de las condiciones de síntesis del ZnO y del potencial aplicado.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J23 - INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DEL CONTRAÍÓN DEL SURFACTANTE AOT EN LA GENERACION DE SISTEMAS ORGANIZADOS EN AGUA

Lépori Cristian¹, Silber Juana J.², Correa N. Mariano², Falcone R. Darío², López-López Manuel³ y Moyá M. Luisa⁴.

¹Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET. Argentina. clepori@exa.unrc.edu.ar

²Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto. Argentina.

³Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencias de Materiales, Centro de Ciencia y Tecnología, Universidad de Huelva. España.

⁴Departamento de Química Física, Universidad de Sevilla. España.

Introducción: Los sistemas organizados están formados por moléculas anfífilas (surfactantes) que, por ejemplo, en solución acuosa se autoensamblan formando micelas directas o vesículas. Por otro lado, los líquidos iónicos (LIs) son sales líquidas con punto de fusión menor a 100 °C. En los últimos años, ha surgido un nuevo grupo de LIs con propiedades anfífilas que pueden formar una amplia variedad de sistemas organizados. Los objetivos del presente trabajo fueron determinar qué tipo de sistema organizado forma en agua el surfactante-LI dioctilsulfosuccinato de 1-etil-3-metilimidazolio (emim-AOT), determinar las propiedades de dichos agregados en comparación a su precursor dioctilsulfosuccinato de sodio (Na-AOT), y compararlos con los surfactantes-LIs análogos dioctilsulfosuccinato de 1-butil-3-metilimidazolio (bmim-AOT) y dioctilsulfosuccinato de 1-hexil-3-metilimidazolio (hmim-AOT) que tienen la capacidad de formar vesículas en agua, con tamaños promedio de 154 ± 10 nm y de 103 ± 10 nm respectivamente.¹ Las técnicas utilizadas fueron dispersión dinámica de luz (DLS) y emisión de fluorescencia. **Resultados:** Las medidas de DLS arrojaron tamaños promedio de $1,3 \pm 0,1$ nm con índices de polidispersidad de 0,02 para soluciones de emim-AOT en agua de 2×10^{-2} M hasta 6×10^{-3} M, sugiriendo la formación de micelas directas. Se determinó el potencial zeta, obteniendo valores promedios de -28 ± 5 mV para las micelas de emim-AOT y de -49 ± 5 mV para las de Na-AOT. Luego, se determinó la concentración micelar crítica (CMC) y el número de agregación (N_{ag}) mediante fluorescencia, obteniendo para micelas de emim-AOT un valor de CMC $\sim 2 \times 10^{-3}$ M y $N_{ag} = 29$, mientras que para las micelas de Na-AOT la CMC $\sim 3 \times 10^{-3}$ M y $N_{ag} = 20$. **Conclusiones:** El surfactante-LI emim-AOT al igual que Na-AOT, forma micelas directas en agua en el rango de concentraciones evaluados. Ambos se comportan en forma diferente a bmim-AOT y hmim-AOT que forman vesículas. Estos resultados muestran que las características del contraíón (hidrofobicidad y tamaño) modifican drásticamente las propiedades de los agregados formados, tal es así, que al aumentar el largo de la cadena carbonada del contraíón imidazólico en el surfactante AOT, pasa de formar micelas directas a vesículas en solución acuosa.

Referencias

- 1) Lépori, C., Moyá, M.L., López-López, M., Silber, J.J., Correa, N.M., Falcone, R.D, *Libro de Resúmenes XXI Simposio Argentino de Química Orgánica, 2017*, FQO-50, 103.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

J24 - SENSORES QUÍMICOS BASADOS EN MECANISMOS DE TRANSDUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

Montero Bruni, Felipe^{1,2}, Vázquez, Cecilia I.^{1,2}, Baruzzi, Ana María^{1,2} e Iglesias, Rodrigo A.^{1,2},

cvazquez@unc.edu.ar

¹ Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Físicoquímica.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET. Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba INFIQC.

Pabellón Argentina Ala 1 Piso 2. Ciudad Universitaria. Córdoba. Argentina.

Introducción: Un sensor fotoelectroquímico basado en puntos cuánticos es un dispositivo que, al ser iluminado, brinda una señal de fotocorriente que depende de la naturaleza y concentración de las especies químicas disueltas en una solución electrolítica que está en contacto con el electrodo. Estos sensores poseen las ventajas de los sensores electroquímicos en cuanto al mecanismo de transducción eléctrico sin necesidad de un complejo equipamiento óptico para la detección y, por otro lado, la radiación incidente permite el control de la reacción deseada, ya que al generarse un par electrón-hueco (portador de carga) en el interior del punto cuántico, este pasa a formar parte de la cadena de señal electroquímica pero solo en presencia de luz (ver Figura 1). Por lo tanto, la reacción redox puede ser encendida y apagada con la luz, la cual puede ser luz blanca común debido al amplio espectro de absorción del punto cuántico. Además, los puntos cuánticos poseen la posibilidad de unir biomoléculas y conferir la especificidad característica de estos dispositivos.

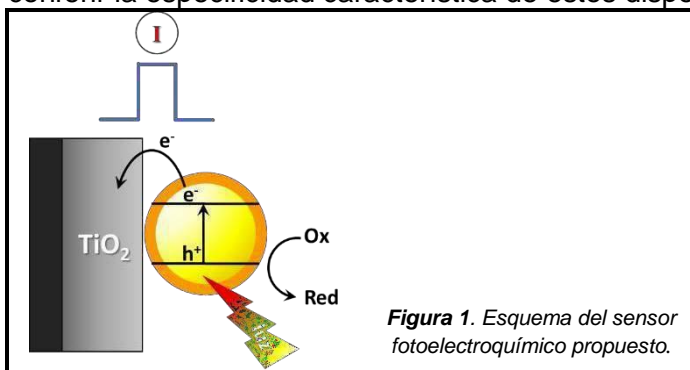


Figura 1. Esquema del sensor fotoelectroquímico propuesto.

Resultados: se sintetizaron diversos fotoánodos cuyo máximo de absorción de luz se encuentra en el rango visible del espectro. Se utilizaron electrodos de nanotubos de TiO₂ sensibilizados con puntos cuánticos de CdS y CdSe sintetizados por SILAR y el método de inyección en caliente, respectivamente y superficies de Pt policristalino sensibilizado con CdS. Se realizaron mediciones de diversos analitos de interés biológico: Na₂S, H₂O₂, NADH y ácido ascórbico.

Conclusiones: Mediante la utilización de estos fotoelectrodos fue posible la detección de Na₂S y H₂O₂ en el rango de concentraciones del orden del micromolar. A su vez, se determinó que no hubo respuesta sensible a la presencia de NADH y ácido ascórbico, por lo que pueden ser descartados como interferentes en detección de Na₂S y H₂O₂.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J25 - AVANCES EN EL CONOCIMIENTO DE LA MACRO Y ULTRA ESTRUCTURA DEL EPS GASTRO-PROTECTOR PRODUCIDO POR *S. THERMOPHILUS* CRL1190 Y ESTUDIOS FISIQUÍMICOS PARA SU USO COMO BIO-ADITIVO ALIMENTARIO

Lobo Rene E^{1 y 2}; Chemes, Doly M³; Gilabert José M⁴; Font, Graciela¹ y Torino María I¹

¹ CERELA – CONICET – CCT Tucumán, 4000, San Miguel de Tucumán, Argentina

² Cat. Química Analítica III – FBQyF – UNT, 4000, San Miguel de Tucumán, Argentina

³ Cat. Físicoquímica II – FBQyF – UNT, 4000, San Miguel de Tucumán, Argentina

⁴ Cat. Química Orgánica III – FBQyF – UNT, 4000, San Miguel de Tucumán, Argentina

dolymchemes@gmail.com

Introducción: *Streptococcus* (*S.*) *thermophilus* CRL1190 es una bacteria láctica probiótica productora de un polisacárido extracelular (EPS1190, 1782 kDa constituida por glucosa y galactosa en proporción 1:2) que demostró ser beneficioso para el tratamiento preventivo y terapéutico de la gastritis. Aunque aún no se conoce su bloque estructural repetitivo; estudios espectroscópicos (IR y Raman) confirmaron la naturaleza neutra del EPS1190 con enlaces tipo α y β ¹. Este trabajo pretende profundizar el estudio estructural del biopolímero y evaluar algunas propiedades tecnológicas importantes para su uso en la industria alimentaria. CRL1190 se cultivó en leche descremada reconstituida (10%) durante 16 h a 37°C; posteriormente se extrajo, purificó y liofilizó el EPS producido¹. La macro-estructura del EPS1190 se analizó por test de Rojo Congo y por dicroísmo circular (DC); mientras que la ultra estructura se complementó por espectroscopia SERS, utilizando nano-partículas de plata (AgNP) sintetizadas², caracterizado por microscopía electrónica de barrido y espectroscopías UV-Vis*, Raman* y de rayos-X de energía dispersiva*. Finalmente, se evaluó sus propiedades floculantes emulsificantes³ (medidas de tamaños de gotas por microscopía óptica, 10X) del EPS1190 comparando con polisacáridos comerciales: Gomas guar y xántica.

Resultados: CRL1190 produjo gran cantidad de EPS (70,7 mg/L, > 99% pureza) que mantuvo estable el complejo con Rojo Congo (desplazamiento batocrómico de 4 nm: 494–498 nm); demostrando una conformación helicoidal en solución. Estos resultados fueron consistentes por lo observado en su espectro DC, notando una marcada asimétrica en la quiralidad de la biomolécula: entre 211–258 nm (efecto cotton negativo); 200–211 nm y 258–298 nm (efectos cotton positivos). El espectro SERS se realizó con AgNP (identificado previamente*) entre 60–150 nm; y resaltó señales del enlace β (896 y 905 cm⁻¹); y nuevas señales, relacionadas con la deformación C–H y enlace α (1301 y 839 cm⁻¹, respectivamente). El EPS1190 estabilizó las emulsiones eficientemente más que las gomas guar y xántica; que permaneció densamente empaquetadas (< 80µm) uniformemente a una concentración óptima de 0.5 mg/mL por 60 min. Además, el biopolímero mostró mejor actividad floculante (82% a 0,25 mg/mL) que los polisacáridos comerciales (80% a 0,5 mg/mL, en ambos casos).

Conclusión: Estos resultados sugieren que el EPS1190 tiene una conformación helicoidal estable en solución y un potencial para ser usado como “bio-aditivo” saludable de grado alimentario con excelentes propiedades emulsionante y floculante.

Referencias:

- 1) Lobo, R. E. y col., 5to Simposio Argentino de Polímeros, Argentina, **2017**, p.298
- 2) Lee, P. C. y col., J. Phys. Chem. A., Inglaterra, **1982**, 86, p. 3391-3395.
- 3) Wang, Y. y col., Int J Biol Macromol, **2008**, 43, p. 283-288.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J26 - ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE CIPROFLOXACINA EN BENTONITAS ARGENTINAS. ESTUDIOS COMPARATIVOS.

Zerpa Georgina^{1,3}, Bermúdez José^{1,3} y Mercado Adela^{2,3}

¹ *Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-CONICET),
Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150,4400, Salta, Argentina.*

² *Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de
Salta, Av. Bolivia 5150,4400, Salta, Argentina.*

³ *Consejo de Investigación Universidad Nacional de Salta (CIUNSA), Universidad*

gzerpa@exa.unsa.edu.ar

Las arcillas están formadas por un grupo de minerales en su mayor parte filosilicatos de dimensiones inferiores a 2 μm , esmectitas, y en fases minoritarias podemos encontrar cuarzo, feldespato, calcita, dolomita llamadas impureza. Presentan características que promueven su utilización en el campo de la investigación e industria, entre las que se destacan su gran abundancia en la corteza terrestre, poseen importantes propiedades fisicoquímicas como la capacidad de intercambio catiónico (CIC), hinchamiento, entre otras. El objetivo de este trabajo experimental fue estudiar el comportamiento de dos arcillas argentinas, en sus fracciones naturales, provenientes de yacimientos de Rio Negro y Neuquén, identificadas como BR y BQ respectivamente, luego de su interacción con Ciprofloxacina (CIP). Los materiales arcillosos y los sistemas compuestos fármaco-arcilla fueron caracterizados estructuralmente mediante espectroscopia FTIR, la cuantificación del fármaco adsorbido se hizo a través de espectroscopia UV-Visible y posteriormente determinada como la diferencia entre la concentración inicial y la concentración de equilibrio de CIP a los distintos tiempos de contacto con el material arcilloso, por Difracción de Rayos X (XRD) se observaron diferencias mineralógicas entre el material de partida luego de la interacción con el fármaco y los sistemas compuestos. La caracterización FTIR permitió observar las bandas características del fármaco presente en los sistemas obtenidos, la cantidad de fármaco adsorbida, en ambos casos, fue en promedio 98% respecto a la cantidad máxima fijada por los valores de CIC correspondiente a las arcillas BQ (89,3 meq/100g) y BR (100,7 meq/100g). Teniendo en cuenta los valores de CIC, podríamos indicar que la arcilla BR permitiría mayor disponibilidad de sitios para la adsorción del fármaco. Los difractogramas DRX realizados indicaron desplazamiento de los picos y un aumento del espaciado basal (d_{001}) en ambos casos lo que confirmaría la presencia del fármaco en la estructura de las arcillas. Los resultados permiten concluir que las arcillas, BR y BQ, actúan como buenos portadores de ciprofloxacina.

Referencias

- 1) Brigatti M.F., Galan E. and Theng B.K.G., *Structures and mineralogy of clay minerals Handbook of Clay Science*, **2006**, Vol. 1,
- 2) Jayrajsinh, S., Shankar G., Agrawal Y. K., L. Bakre, *Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review, Journal of Drug Delivery Science and Technology*; **2017**, 39, 200-209.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J27 - CARACTERIZACIÓN DE LOS MECANISMOS DE REFORZAMIENTO DE LA FOTOCATÁLISIS DE TiO₂ POR EFECTO DEL DOPADO CON Ag

Porta, Estanislao; Roldán, María Virginia; Di Marco, María Belén y Pellegrini, Nora.

IFIR-CONICET-UNR, 27 de Febrero 210 Bis, Rosario (2000), Argentina
roldan@ifir-conicet.gov.ar

La industria actual demanda continuamente el desarrollo de métodos eficientes y económicos para el tratamiento de aguas residuales. Dentro de esta área de interés, los materiales semiconductores encuentran un excelente campo de aplicación como catalizadores heterogéneos para la degradación de materiales orgánicos. La disposición de los mismos en forma de recubrimientos ofrece además la ventaja de ser fácilmente reutilizables y estables en el tiempo. Entre los materiales más promisorios para estas aplicaciones se encuentra el TiO₂ por su bajo costo y alta estabilidad entre otras características. Sin embargo, su eficiencia se encuentra limitada debido al alto valor de su energía de band-gap que limita el aprovechamiento de la luz y la rápida recombinación de los pares e-h. Para superar estas limitaciones el dopado con metales se presenta como una alternativa que permite aumentar el rango espectral de aprovechamiento de la luz natural y también retardar la recombinación de los pares e-h, aumentando así el tiempo de vida de las especies reactivas.

Con el objetivo de obtener materiales fotocatalíticos, en este trabajo se prepararon recubrimientos de TiO₂ sobre vidrio mediante la técnica sol-gel. Para aumentar la eficiencia de la fotocatalisis, se obtuvieron recubrimientos dopados con Ag mediante la misma técnica, agregando nanopartículas de Ag al sol precursor de los recubrimientos. Todos los recubrimientos resultaron libres de fisuras y bien adheridos al sustrato. El TiO₂ cristalizó en fase anatasa en todos los casos. Se evaluó la eficiencia fotocatalítica de los distintos materiales cuantificando la degradación de naranja de metilo usando luz ultravioleta para activar los procesos fotocatalíticos. Se encontró que el dopado con Ag acelera la cinética de degradación del orgánico. A continuación se realizaron varios experimentos para identificar los procesos responsables del reforzamiento de la actividad fotocatalítica. Como resultado de estas investigaciones se encontró evidencia experimental que indica que por efecto del dopado se retarda la recombinación de los pares e-h, prolongando la vida útil de las especies reactivas y disminuye la energía del band-gap del semiconductor, por lo que se logra un mayor aprovechamiento de la energía incidente en forma de radiación.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J28 - ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISIQUÍMICAS DE UN EXTRACTO DE BIOSURFACTANTES PRODUCIDO POR *BACILLUS ATROPHAEUS*

Martini Georgina¹, Haidar Carla Nahir¹, Pereira Matheus², Silva Lima Álvaro² y
Pellegrini Malpiedi Luciana¹.

¹ Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos - Universidad Nacional de Rosario - CONICET. Suipacha 570. CP: 2000 Rosario, Santa Fe, Argentina.

² Instituto de Tecnología e Pesquisa - Universidade Tiradentes. Av. Murilo Dantas 300. CP: 49032-490 Aracajú, Sergipe, Brasil
lpellegrini@fbioyf.unr.edu.ar

Introducción: En la actualidad, el empleo de moléculas de bajo impacto ambiental representa un desafío para la mayoría de las áreas industriales y tecnológicas. Desde hace unos años, los biosurfactantes (BS) de origen bacteriano están cobrando relevancia como una alternativa al uso de surfactantes sintéticos. En este trabajo se avanzó en la caracterización parcial de un extracto de BS producido por *Bacillus atrophaeus*. Dicha caracterización incluyó: estimación de la concentración de lipopéptidos totales empleando el colorante azul de bromotimol, cromatografía en capa delgada (TLC) y capacidad emulsificante (IE) ante diferentes compuestos hidrofóbicos. Adicionalmente, para evaluar la estabilidad de las emulsiones formadas (IE₂₄), dichas determinaciones fueron realizadas nuevamente luego de 24 h de incubación a temperatura ambiente. La capacidad emulsificante en presencia de tolueno también fue realizada luego de incubar la muestra de BS una hora a distintas temperaturas (40, 60 y 80 °C).

Resultados: En la siguiente tabla se muestran los valores de IE obtenidos para un extracto de BS en presencia de tolueno y diferentes aceites:

	IE%	IE% 24 h	% Estabilidad 24 h
Tolueno	80	72	90
Aceite de Soja	80	72	90
Aceite de Canola	65	62	95
Aceite de Girasol	75	68	91
Aceite de Coco	75	68	91

Como puede observarse a partir de los resultados presentados, los BS obtenidos presentaron una elevada capacidad emulsificante, dado que su valores de IE fueron superiores al 75% para la mayoría de las condiciones evaluadas. Asimismo, dichas emulsiones resultaron ser estables a temperatura ambiente. Por otro lado, se pudo estimar que dicho extracto presentó una concentración aproximada de 400 mg/L de lipopéptidos y, de acuerdo a lo observado por la TLC, se trataría de al menos tres grupos distintos de BS. Finalmente, se observó que dicha capacidad emulsificante no fue afectada luego de incubación a elevadas temperaturas.

Conclusiones: Se concluye que los BS producidos a partir *B. atrophaeus* presentan propiedades interesantes para algunas áreas industriales como elevada capacidad emulsificante ante diferentes compuestos y estabilidad hasta los 80 °C.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J29 - EFECTO DEL SUSTITUYENTE CF₃ SOBRE LAS PROPIEDADES CONFORMACIONALES Y VIBRACIONALES DE SULFINILANILINAS

Chemes Doly M.¹, Robles Norma L.² y Cutin Edgardo H.¹

¹Instituto de Química Física, Facultad de Bioq., Qca. y Fcia., Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456, S. M. de Tucumán, Tucumán. República Argentina.

²INQUINOA UNT CONICET. Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología. Universidad Nacional de Tucumán. Av. Independencia 1800. Tucumán, República Argentina.
dolymchemes@gmail.com

Introducción: Las moléculas que poseen un grupo CF₃ son muy interesantes debido a que el grupo trifluorometilo puede mejorar dramáticamente su estabilidad química y metabólica. Por lo tanto, el desarrollo de métodos eficientes para la introducción selectiva de dicho grupo funcional en moléculas orgánicas se ha convertido en uno de los temas candentes de la química orgánica moderna. En las sulfinilánilinas, compuestos de fórmula general RN=S=O (R = anillo aromático), la inclusión de este grupo como sustituyente puede brindar cambios notables en las propiedades físicas, químicas y biológicas de las moléculas, haciéndolas adecuadas para diversas aplicaciones en las áreas de productos farmacéuticos y agroquímicos industriales. A estudios previos realizados por nuestro grupo de trabajo acerca del isómero *para*, se añade ahora el análisis del efecto que ocasiona el grupo CF₃ en las posiciones *orto* y *meta* del anillo aromático, especialmente en los modos vibracionales del grupo sulfinilo. En este trabajo se presenta una caracterización utilizando espectroscopias FTIR, Raman y RMN, GC/MS, análisis elemental y cálculos químico-cuánticos a diferentes niveles de aproximación de los isómeros *o*-ArNSO y *m*-ArNSO cuyas propiedades se contrastarán con las reportadas previamente para el isómero *para* [1].

Resultados: Todas las caracterizaciones confirman la obtención de los compuestos de interés, en tanto que los espectros calculados concuerdan con los obtenidos experimentalmente. El análisis de los espectros revela que la presencia del grupo CF₃ en las posiciones *orto* y *meta* del anillo aromático modifica las frecuencias vibracionales del grupo N=S=O con respecto al isómero *para*. Esto puede comprenderse al analizar las posibles estructuras de resonancia, considerando cómo los efectos inductivos y mesoméricos determinan que diferentes enlaces químicos se refuercen o debiliten según posición en que se encuentre el grupo funcional sustituyente del anillo aromático.

Conclusiones: De acuerdo con los cálculos de energía para los posibles conformeros y teniendo en cuenta el número de bandas vibracionales observadas en los espectros experimentales, la forma más estable posee una configuración *syn* del enlace C-N respecto del enlace S=O y geometría C_s favorecida por la conjugación entre el sistema π del grupo N=S=O y el anillo aromático, así como también por una débil interacción intramolecular C-H...O entre el átomo de oxígeno del grupo N=S=O y un átomo de hidrógeno en posición *orto* del anillo aromático. En cuanto a la influencia del grupo CF₃ en las frecuencias vibracionales del grupo N=S=O en los isómeros *o*- y *m*-trifluorometilsulfinilánilina, se observó una disminución en los valores de las frecuencias de los estiramientos antisimétrico y simétrico con respecto al isómero *para*.

Referencias: 1) Chemes, D. M., Cutin, E. H., Álvarez, R. S. M., Robles, N.L., Oberhammer, H., *J. of Fluor. Chem.* **2018**, 210, 94-101.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J30 - PROPIEDADES DE HIDROGELES BIOCOMPATIBLES PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS: SOPORTES DE CRECIMIENTO CELULAR Y NANOCOMPUESTOS ANTIMICROBIANOS.

Rivero Rebeca^{1,2}, Capella Virginia^{1,2}, Moneris Melisa^{1,2}, Carrizo Florencia¹, Balmaceda Ivana¹, Yslas Ines², Broglio Martin^{1,3}, Rodríguez, Nancy², Barbero Cesar¹ y Rivarola Claudia¹.

¹Departamento de Química. Fac. Cs. Ex., Fcoqasy Nat. Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC)-CONICET. Ruta 8 y 36 Km 601, X5804ZAB, Río Cuarto (Córdoba), Argentina

²Departamento de Biología Molecular. Fac. Cs. Ex., Fcoqasy Nat. Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC)-CONICET. Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA). ³Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC)-CONICET.

crivarola@exa.unrc.edu.ar

Las características estructurales y propiedades físicoquímicas y biológicas de hidrogeles basados en N-isopropilacrilamida (NIPAM) son aprovechadas para aplicaciones biomédicas.

Se caracterizaron superficies de hidrogeles neutros (PNIPAM, PNIPAM-co- N-acriloyl-tris-(hidroximetil)aminometano/THMA), aniónicos (PNIPAM-co ácido 2-acrilamido-2-metilpropanesulfónico/AMPS) y catiónicos (cloruro de 3-acrilamidopropil) trimetilamono/APTA) por FTIR, NMR¹³, temperatura de transición de fase y ángulos de contacto. Luego se estudió la citotoxicidad (MTT), adhesión (AFM) y proliferación (microscopía de fluorescencia) de fibroblastos fetales bovinos sembradas sobre las superficies. El comportamiento celular resultó dependiente de las propiedades físicoquímicas de los materiales y todos resultaron ser altamente biocompatibles (1). Por otro lado, estos materiales fueron usados como matrices soportes de nanopartículas de Ag. Los NC se obtuvieron por fotoreducción UV in situ de iones plata sin uso de otros agentes reductores. Luego se estudió su actividad antibacteriana frente a *Pseudomonas aeruginosa* siguiendo los halos de inhibición durante la liberación progresiva de iones Ag (2). El NC basado en PNIPAM-co-AMPS fue el de mayor velocidad de respuestas antimicrobiana.

La biocompatibilidad de estos hidrogeles y su capacidad de actuar como estabilizante/fotoreductor permite la creación de materiales con doble aplicación en el campo de la biomédica como: materiales soportes para crecimiento celular aportando nuevas alternativas en el área de ingeniería de tejidos, y a su vez como NC antibacterianos que permiten mantener superficies antisépticas o proteger zonas infectadas evitando la contaminación por presencia de microorganismos.

Referencias

- 1) Rivero, R. *et al*, Colloids Surf B Biointerfaces **2017**, 158, 488–497.
- 2) Moneris, M. *et al*, *Express Polymer Letters*, **2017**, 11, 946–962.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

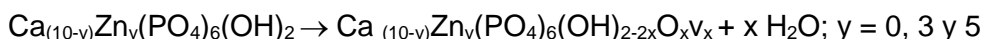
J31 - COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE HIDROXIAPATITAS DE CALCIO DOPADAS CON ZINC(II)

Ramos Marcelo A.¹, Guerra-López José R.¹, Güida Jorge A.^{1,2,3}, Rovirosa M. A.¹, Bianchi Ana E.^{3,4} y Punte Graciela⁴

¹ Departamento de Básicas, Universidad Nacional de Luján, ruta 5 y 7, CC 6700, Luján, Argentina. ² CEQUINOR (CCT-La Plata, CONICET), Facultad de Ciencias Exactas (FCE), Universidad Nacional de La Plata (UNLP), CC 962, 1900, La Plata, Argentina. ³ Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, UNLP. La Plata. 1 y 47, 1900, La Plata, Argentina. ⁴ IFLP (CCT-La Plata, CONICET) Diag 113 entre 63 y 64 y Departamento de Física 115 y 49. (FCE, UNLP), CC67, 1900, La Plata, Argentina.

guida@quimica.unlp.edu.ar

La obtención de biocerámicas dopadas con zinc para ser utilizadas en diferentes aplicaciones clínicas es actualmente objeto de numerosas investigaciones [1]. En trabajos previos se sintetizaron, por el método de Hayek y Newesely [2], hidroxiapatitas de calcio puras, CaHap, y dopadas con Zn(II) en distintas proporciones, (Ca,Zn)Hap. Los sólidos producidos mostraron estabilidad térmica por debajo de 750 °C y cambios en el grupo espacial al introducir el dopante [3]. Con el objetivo de producir (Ca,Zn)Hap con mayor estabilidad térmica, en este trabajo se preparó CaHap y (Ca,Zn)Hap con 3, 5 y 10% en peso de Zn(II) (Zn3, Zn5 y Zn10), mediante un método similar al desarrollado por Gibson y Bonfield [4]. El material obtenido fue caracterizado mediante análisis químico elemental, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X (DRX). La comparación de los resultados TGA de todas las muestras permite reconocer tres regiones de pérdida de masa. Región 1, 0-200 °C, la pérdida, en base a resultados de FTIR y DRX de las muestras tratadas térmicamente, puede asignarse a aguas de adsorción. Región 2, 200-500 °C, esta región es consistente con pérdida de aguas de hidratación. En el caso de las muestras Zn3 y Zn5 la pérdida de masa en esta región es igual a la observada para la CaHap, mientras que en la Zn10 es superior ($\approx 50\%$) a las anteriores. La Región 3, 500-800 °C, fue asignada para las muestras de CaHap, Zn3 y Zn5, a la reacción, en donde v significa vacancia:



En Zn10 se detectó la descomposición de la fase apatítica en β -(Ca,Zn)₃(PO₄)₂ y CaHap.

Los resultados obtenidos indican que el método de síntesis propuesto en este trabajo es más adecuado, que el empleado previamente, para la obtención de hidroxiapatitas de zinc con mayor estabilidad térmica.

Referencias

1. Šupová, M. *Ceramics International. A Review*. **2015**; 41: 9203–9231.
2. Hayek, E., Newesely H. *Inorg. Syn.* **1963**, 7: 63-66.
3. Guerra-López et al. *J Phys Chem Solids*. **2015**; 81: 57-65.
4. Gibson I. R, Bonfield. W. *J. Mater Sci: Mater Med.* **2002**, 13: 685-693.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

J32 - NUEVOS SISTEMAS FOTOINICIADORES DE POLIMERIZACIÓN BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS

Cagnetta, Gonzalo¹, Gallastegui Antonela¹, Spada Ramiro¹, Ponzio Rodrigo¹, Chesta Carlos¹, Palacios Rodrigo¹ y Gomez María Lorena¹.

Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto y CONICET, Campus Universitario, 5800, Río Cuarto, Argentina
mlgomez@exa.unrc.edu.ar

Introducción El desarrollo de sistemas macrofotoiniciadores de polimerización representa un desafío para el diseño de nuevos materiales con propiedades mejoradas. Los macrofotoiniciadores presentan la ventaja de ser más eficientes, más estables, menos tóxicos, entre otras propiedades. En este trabajo se proponen nanopartículas de polímeros conjugados (NPC) como nuevos macrofotoiniciadores de polimerización vinílica. Los altos coeficientes de extinción y gran rango espectral de absorción de los polímeros conjugados [1], los convierten en excelentes candidatos.

Resultados Se sintetizaron NPs del PC poli(9,9-dioctilfluoreno-alt-benzotiadiazol) (F8BT) y poli(9,9-dioctilfluoreno) (PFO), las que se emplearon como iniciadores/co-iniciadores de fotopolimerización. Las NPC se obtuvieron por el método de precipitación directa y se caracterizaron por DLS, AFM y microscopía de fluorescencia con tamaños promedios de entre 30-50nm. En los ensayos de fotopolimerización se emplearon suspensiones de NPC de 5ppm en solución acuosa. Como monómeros se utilizaron: 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA), ácido acrílico (AAc), ácido metacrílico (AMc), acrilamida (AA) y bis-acrilamida (BISAA) y se llevaron a cabo en un

fotorreactor tipo calesita empleando LEDs azules (λ max: 458nm). Los polímeros obtenidos demuestran la efectividad de las NPC como fotoiniciadores. Se llevó a cabo un estudio de la velocidad de polimerización por IR cercano, midiendo el consumo de la banda a 6160 cm^{-1} , en función del tiempo. Se empleó como referencia el sistema Ru(bpy)/TEOHA (Figura 1).

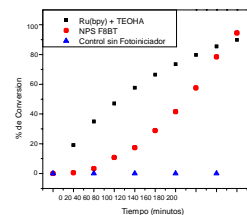


Figura 1

Conclusiones Fue posible comprobar la capacidad de las NPC de PFO y F8BT como fotoiniciadores de polimerización vinílica. La velocidad de polimerización de HEMA por parte de las NPs de F8BT es comparable a la de un sistema fotoiniciador de dos componentes (Ru(bpy)/TEOHA). Sin embargo el empleo de NPC como fotoiniciadores presenta importantes ventajas como: ser suspendibles en agua, no requerir de co-iniciador, ser biocompatibles y emplearse a muy bajas concentraciones, entre otras.

Referencias

- 1) Feast, W., et al. *Polymer*, **1996**, 37, 5017-5047.

J33 - MEMBRANAS SUPERHIDROFÍLICAS Y SUPEROLEOFÓBICAS OBTENIDAS POR RECUBRIMIENTOS CON HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA SOBRE MALLAS DE LATÓN.

J. Nicolás Cabrera, Graciela Rojas, Norma B. D'Accorso, R. Martín Negri.

Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Argentina.
ncabrera@qi.fcen.uba.ar

Introducción. La separación y recuperación eficiente de compuestos orgánicos presentes en medio acuoso es una problemática de creciente interés por diversos motivos: contaminación por solventes orgánicos en efluentes acuosos industriales y uso de grandes cantidades de agua para la extracción de hidrocarburos en pozos de petróleo entre otros. Las demandas ambientales requieren nuevos materiales funcionales para separar la fase orgánica de manera eficiente.

Nuestro objetivo es diseñar membranas basadas en materiales funcionales con superhidrofilicidad, en donde el ángulo de contacto (agua en aire) sea menor a 5° , es decir, la gota de agua se derrame sobre la superficie. Se busca que además presenten superoleofobicidad para aceite sumergido, es decir con ángulos de contacto de gota orgánico-superficie mayores a 150° bajo el agua.

Los hidrogeles son capaces de retener grandes cantidades de agua. De este modo, la metodología del trabajo consistió en oxidar de forma controlada (generando una superficie nanoestructurada) la malla de latón y distribuir homogéneamente los componentes de polimerización de hidrogeles de poli(acrilamida).

Resultados. Las membranas obtenidas mediante el recubrimiento de las mallas de latón con hidrogeles de poli(acrilamida) resultaron superhidrofilicas (ángulo de contacto de agua en aire $<5^\circ$) y superoleofóbicas bajo el agua (ángulo de contacto de hidrocarburo en agua entre 155° - 160°) (Figura 1).

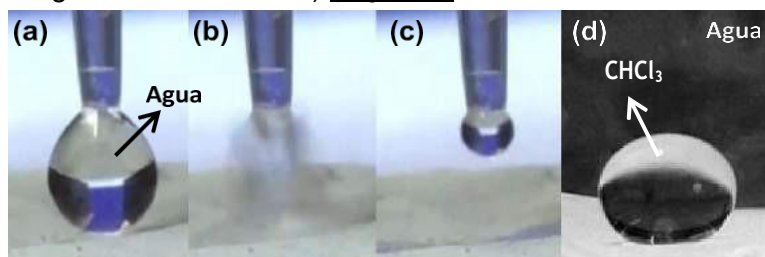


Figura 1: (a), (b) y (c), comportamiento superhidrofílico de las membranas estudiadas. (d) Comportamiento superoleofóbico de las membranas estudiadas.

Se encontraron concentraciones óptimas para la cobertura de las mallas de latón con poli(acrilamida), resultando eficientes en la separación de mezclas tolueno y agua (con concentraciones residuales de hidrocarburo dentro del orden de la solubilidad). Estas membranas son resistentes a una columna de solvente y a un flujo de agua del orden de $50\text{L/m}^2\text{s}$.

Conclusiones. Se prepararon superficies superhidrofilicas y superoleofóbicas bajo el agua a partir del recubrimiento controlado de mallas de latón con poli(acrilamida). Se optimizaron las condiciones de modo de que las membranas obtenidas tuvieran alta durabilidad, alta tolerancia a la presión de solvente y eficientes en la separación de agua e hidrocarburos.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J34 - INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA Y EL PH EN EL AUTOENSAMBLADO DE PÉPTIDOS ANFIFÍLICOS CATIONICOS

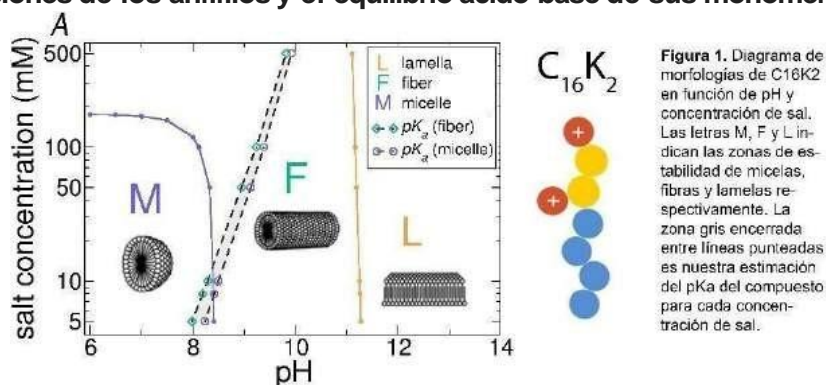
Zaldivar, Gervasio¹, Conda-Sheridan, Martín² y Tagliacruzchi, Mario¹.

¹DQIAQF (FCEN-UBA) y INQUIMAE (CONICET-UBA)

²Department of Pharmacy - University of Nebraska Medical Center (UNMC)

Correspondencia: zaldivar.gervasio@gmail.com

Introducción: Los péptidos anfifílicos (PAs) son compuestos formados por una región lipídica hidrofóbica y una región peptídica hidrofílica con aminoácidos cargados. Los PAs se autoensamblan en solución acuosa formando distintas nanoestructuras (micelas, fibras, nanocintas, etc). Algunos PAs catiónicos presentan actividad antimicrobiana, la cual está determinada por la morfología de los agregados formados por los PAs. Con el objetivo de entender los factores físicoquímicos que gobiernan su morfología, hemos explorado teóricamente el autoensamblado de PAs catiónicos simples formados por ácido palmítico unido a una cadena de lisinas (C₁₆K_n). La herramienta teórica mecano-estadística utilizada, denominada teoría molecular,¹ consiste en escribir y minimizar el funcional de energía libre del sistema e incluye en forma explícita la forma, secuencia y conformaciones de los anfifilos y el equilibrio ácido-base de sus monómeros.



Resultados: Se calcularon las diferencias de energía libre de una molécula de PA en distintas morfologías posibles (micela, fibras y lamelas). Seleccionando la morfología de equilibrio se construyeron diagramas de morfologías variando el tamaño de la cadena de lisinas, el pH y la fuerza iónica. La figura 1 muestra el diagrama de morfologías en función del pH y la concentración de sal de un PA formado por 2 lisinas (C₁₆K₂). Se observa que a baja fuerza iónica el aumento del pH dispara una transición de micelas a fibras a lamelas. Esta predicción reproduce razonablemente resultados experimentales.² El efecto de la fuerza iónica en el diagrama es más complejo y aún requiere ser contrastado experimentalmente. Nuestro modelo además permite calcular el pK_a de las lisinas en el agregado el cual coincide con el experimental², que es dos unidades menor que el pK_a de una lisina en solución acuosa.

Conclusiones: Se presenta un modelo para estudiar la morfología de agregados de PAs catiónicos que es exitoso reproduciendo resultados experimentales.

Referencias

1 M. Tagliacruzchi et al, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2010, **107**, 5300–5305.

2 C. Gao et al, *J. Phys. Chem. B*, 2017, **121**, 1623–1628.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J35 - NUEVOS ELECTROLITOS CERAMICOS EN BASE DE ZIRCONIA

Terny Soledad¹, Molina Cielo^{1,2}, Durá Oscar Juan² y Frechero Marisa A.¹

¹ INQUISUR – Dpto. de Química – Universidad Nacional del Sur – CONICET –
Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina

² Departamento de Física Aplicada ETSII, Ciudad Real Universidad de Castilla-La Mancha

Soledad.terny@uns.edu.ar; cielo.molina@uns.edu.ar; Oscar.Juan@uclm.es ;
frechero@uns.edu.ar

Introducción:

El interés en las baterías de estado sólido de ion Litio ha estimulado la búsqueda de nuevos electrolitos que posean una conductividad iónica a temperatura ambiente mayor a $1 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹. Actualmente, el mejor electrolito sólido de ion Litio en el mercado es el $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ con estructura romboédrica tipo NASICON. Sin embargo, el ion $\text{Ti}^{(\text{IV})}$ se reduce muy fácilmente y es necesario encontrar un óxido isoestructural con valores de conductividad comparables con un catión que no se más estable. El $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ es electroquímicamente más estable que su análogo $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ dado que el ion $\text{Zr}^{(\text{IV})}$ se encuentra en un estado de oxidación estable en óxidos que contienen unidades de (ZrO_6) octaédricas. Dopando al $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ con iones aliovalentes se pueden alcanzar mayores valores de conductividad. En nuestro trabajo estudiamos el $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ dopado con iones divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} y Zn^{2+}) para lograr un incremento de la conductividad y para favorecer la estabilización de la fase romboédrica a temperatura ambiente, teniendo en cuenta que los cationes modificadores tienen igual carga pero diferente tamaño y configuración electrónica.

Resultados:

Se han sintetizados tres electrolitos sólidos de fosfato de circonia dopados con cationes divalentes mediante el método de reacción por estado sólido. Los mismos se estudiaron estructural y eléctricamente mediante diversas técnicas como DRX, FTIR, DSC y EIS. Mediante el uso de DRX y DSC pudimos comprobar la estabilización de la fase romboédrica a temperatura ambiente y por ende, la eliminación de la fase triclinica. Por otro lado, los valores de conductividad medida por EIS -para la fase estabilizada- mostró un incremento de 3 órdenes de magnitud respecto al material sin dopar.

Conclusiones:

- Se sintetizaron electrolitos cerámicos de fosfato de circonia dopados con iones divalentes, por estado sólido.
- Se estabilizó la fase romboédrica a temperatura ambiente.
- Se obtuvieron valores de conductividad del orden de $3 \cdot 10^{-5}$ S.cm⁻¹ a temperatura ambiente.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J36 - ENSAMBLADO CAPA POR CAPA DE AZULES DE PRUSIA DENTRO DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO₂ MESOPOROSO

Vensaus, Priscila^{a,c}; Caraballo, Rolando Manuel^{a,c}; Tritto, Emiliano^{a,c}; Angelomé, Paula^b; Fuertes, María Cecilia^b; Williams, Federico^c; Soler-Illia, Galo^a; Baraldo, Luis^c

^a Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín, Av. 25 de Mayo y Francia (B1650KNA), San Martín, Argentina

^b Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA), San Martín, Argentina

^c INQUIMAE – DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pab. II, Piso 3 (C1428EHA), CABA, Argentina

pvensaus@unsam.edu.ar

Los compósitos son materiales formados por dos o más componentes, cuyas propiedades son diferentes a las de los materiales originales. Estas nuevas propiedades surgen tanto de la combinación química en la interfase como de la organización obtenida.¹ El ligando bifuncional *fona* (1,10-fenantrolina-5,6-diona) presenta la habilidad de unirse por los grupos fenólicos a la superficie del TiO₂, manteniendo la capacidad de coordinar otros iones metálicos mediante los átomos de nitrógeno del anillo aromático.² Esta propiedad permite utilizarlo como punto de anclaje para el crecimiento capa por capa de polímeros de coordinación en superficie.

En este trabajo presentamos la síntesis de compósitos por crecimiento de Análogos de Azules de Prusia (AAP) dentro de mesoporos en películas delgadas de TiO₂ mesoporoso (PDMT) (Figura 1). Los materiales fueron sintetizados mediante una técnica capa por capa, utilizando el ligando *fona* como punto de anclaje. El proceso de crecimiento y los compósitos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopías UV-Vis, IR y XPS, reflectividad de rayos X (XRR), electroquímica y SEM.

Las PDMT se utilizan como sustrato en aplicaciones energéticas como celdas solares sensibilizadas por colorantes, fotocatalisis o soporte de catalizadores.³ Se ensayó la actividad de los compósitos sintetizados en la electrólisis del agua, observándose un menor sobrepotencial en la obtención de oxígeno.

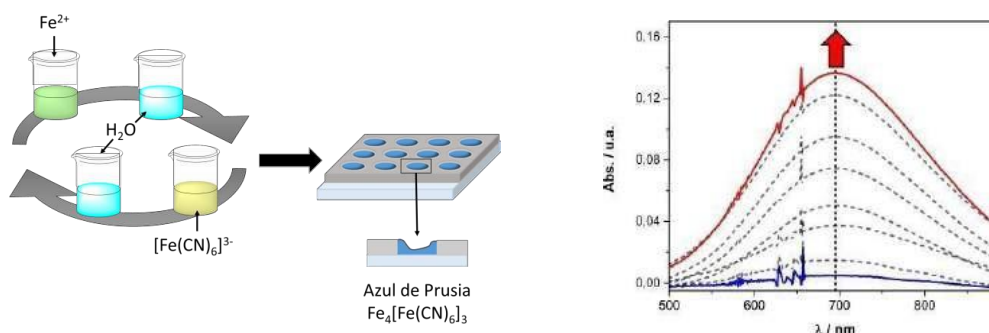


Figura 1: Síntesis capa por capa de AAP dentro de mesoporos de PDMT (izq.). Espectros de absorción UV-Vis de compósitos con distinto número de ciclos de crecimiento (der.).

(1) Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. Applications of Advanced Hybrid Organic–inorganic Nanomaterials: From Laboratory to Market. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 696 DOI: 10.1039/c0cs00136h.

(2) Gaitán, M.; Gonçalves, V. R.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Baraldo, L. M.; de Torresi, S. I. C. Structure Effects of Self-Assembled Prussian Blue Confined in Highly Organized Mesoporous TiO₂ on the Electrocatalytic Properties towards H₂O₂ Detection. *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *26* (2), 890–893 DOI: 10.1016/j.bios.2010.07.026.

(3) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2891–2959 DOI: 10.1021/cr0500535.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J37 - SÍNTESIS IN-SITU Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ag SOBRE ESTRUCTURAS NANOTUBULARES DE TiO₂

Broens Martín¹, Rodríguez Florencia¹, Oyarzún Diego², López Teijelo Manuel¹, Linarez Pérez Omar¹.

¹ Departamento de Físicoquímica, Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina Allende, 5000 Córdoba.

² Centro de Nanociencias Aplicadas (CANS), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Andrés Bello, Avenida República 275, Santiago, Chile.
mbroens@fcq.unc.edu.ar

Introducción

Actualmente las películas de nanotubos de TiO₂ (NT-TiO₂) son estudiadas por sus aplicaciones para el desarrollo de celdas solares, sistemas biomédicos, antifúngicos y sensores, entre otras (1). Con el propósito de extender y optimizar su aplicación, estas estructuras pueden ser modificadas con nanopartículas metálicas mediante diversas estrategias. En el presente trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de Ag (Np-Ag) sobre NT-TiO₂ mediante un proceso de fotoreducción.

Resultados

Las películas de NT-TiO₂ fueron sintetizadas previamente por anodización electroquímica de titanio, obteniéndose arreglos de nanotubos ordenados y orientados perpendicularmente al sustrato metálico sobre el cual se encuentran soportados. Las películas preparadas fueron expuestas a radiación UV en presencia de cationes Ag⁺ con el fin de promover su reducción a partir de electrones fotogenerados desde el TiO₂. La formación de depósitos en la superficie de las películas de NT-TiO₂ se confirmó por medio de microscopía electrónica de barrido (FE-SEM). Los depósitos obtenidos presentan morfología esférica con dimensiones del orden de algunos pocos nanómetros. Adicionalmente, mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se comprobó que las nanopartículas se depositan también en las paredes internas y externas de los nanotubos, desde la base hasta la boca, con dimensiones significativamente menores a las observadas en la superficie de la película. Por otra parte, se estudió la composición química cualitativa de las estructuras obtenidas mediante espectrometría de energía dispersiva (EDS) y mapeos EDS, confirmando la presencia de Ag en las nanopartículas observadas por FE-SEM. Finalmente, mediante el empleo de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), se encontró que la naturaleza química de los depósitos obtenidos es principalmente Ag(0) con un leve porcentaje de Ag(+1).

Conclusiones

El método de fotoreducción representa una estrategia sencilla y eficaz para llevar a cabo la síntesis in-situ de nanopartículas metálicas de Ag, las cuales se distribuyen sobre la superficie de las películas y también sobre las paredes de los NT-TiO₂.

Referencias

Lee, K., Mazare, A. and Schmuki, P., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 9385



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

**J38 - EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD EMULSIFICANTE DE SURFACTANTES
PROVENIENTES DE *PSEUDOMONAS SYRINGAE PV. TABACI***

Haidar Carla Nahir¹, Nerli Bibiana Beatríz¹ y Pellegrini Malpiedi Luciana¹.

¹ Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos - Universidad Nacional de Rosario - CONICET. Suipacha 570. CP: 2000 Rosario, Santa Fe, Argentina.

chaidar@fbioyf.unr.edu.ar

Introducción: Existe un amplio espectro de surfactantes producidos por diferentes microorganismos, los cuales son llamados biosurfactantes (BS). Actualmente, éstos tienen muchas aplicaciones a nivel industrial y varias ventajas por sobre los de origen sintético, siendo la más importante su biodegradabilidad en el medio ambiente. En este contexto, este trabajo se centró en la evaluación y caracterización parcial de un extracto de surfactantes proveniente de la cepa bacteriana *Pseudomonas syringae pv. tabaci*. Dichos ensayos consistieron en la determinación de la capacidad emulsificante (IE_{0h}) utilizando tolueno y diversos aceites comerciales, estimación de la concentración determinando el peso seco de surfactante (PSS) y cromatografía en capa delgada (TLC). Para evaluar la estabilidad de las emulsiones, las mismas se incubaron 24 horas a temperatura ambiente (IE_{24h}). Por último y con el fin de evaluar la estabilidad del extracto frente a altas temperaturas, se incubó el mismo por 1 hora a 40, 60 y 80 °C y se ensayó luego el IE en presencia de tolueno.

Resultados: En la siguiente tabla se representan los valores de IE% obtenidos para tolueno y los diferentes aceites comerciales.

	IE% 0 h	IE% 24 h	% Estabilidad
Tolueno	75	70	93,3
Aceite de girasol	70	65	92,8
Aceite de oliva	75	55	73,3
Aceite de coco	65	55	84,6
Aceite de germen de trigo	75	55	73,3
Aceite de pepita de uva	70	60	84,7
Aceite de almendras	90	60	66,7
Aceite de argán	80	65	81,3
Aceite de jojoba	60	55	91,7

Como puede divisarse, los valores de IE_{0h} se encuentran entre el 60 y 90%. Dichas emulsiones presentaron una estabilidad que supera el 67% en todos los casos. Con respecto a la estimación de la concentración de surfactante empleando el PSS, se obtuvieron valores cercanos a 500 mg/L. Por otro lado y de acuerdo a lo observado en la TLC se trataría de al menos cinco tipos estructuralmente diferentes de BS. Por último, el extracto fue estable a altas temperaturas, ya que no se observaron modificaciones en el valor del IE con respecto al ensayado a temperatura ambiente.

Conclusiones: Se concluye que el extracto de surfactantes producido por *P. syringae pv. tabaci* presenta valores de IE% elevados y estables a temperatura ambiente, así como también frente a altas temperaturas. Estas características son sumamente importantes para las aplicaciones industriales y tecnológicas que tienen en la actualidad estos BS.

Referencias bibliográficas:

- 1) Adrien Y. Burch, Environmental Microbiology (2011) 13(10), 2681–2691.
- 2) Ingeborg Grgurina, Biochimica et Biophysica Acta 1597 (2002) 81–89.



Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J39 - NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS SOBRE UN SISTEMA PROTEÍNA DE CAPA-S/PARTÍCULAS POLIMÉRICAS, EVALUACIÓN DE LA PERFORMANCE CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE P- NITROFENOL.

Sofía Huggias¹, Patricia A. Bolla¹, María A. Serradell², Pablo J. Peruzzo⁴, Mónica L. Casella¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco"

² Cátedra de Microbiología, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

⁴ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas

*E-mail: shuggias@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCION

Las nanopartículas metálicas poseen propiedades diferentes respecto de los materiales *bulk*, debido a su elevada relación superficie/volumen. Una vez soportadas las mismas adecuadamente, estas adquieren características únicas para ser utilizadas en catálisis. Por lo tanto, es de interés lograr una distribución de tamaños pequeña de las nanopartículas e inmovilizarlas regularmente en el espacio. Uno de los mayores desafíos en el estudio de las nanoestructuras es desarrollar métodos que permitan obtener ensamblados en nanoescala perfectamente dirigidos y controlados. Recientemente, el campo de la formación y manipulación de nanoestructuras se ha visto influenciado por el uso de plantillas biológicas que permiten transferir aspectos fundamentales del autoensamblaje biológico (1). Sumado a esto, los polímeros han sido utilizados como soporte para inmovilizar nanopartículas metálicas con aplicaciones a baja temperatura y en fase acuosa (2). En este trabajo, se propone el uso como *biotemplates* de las proteínas de Capa-S (SLP) y de polímeros adecuados para obtener distribuciones espaciales precisas de nanopartículas de plata.

RESULTADOS

Los polímeros sintetizados (acrílico y poliuretano) y las proteínas de capa-S aisladas de dos cepas bacterianas de *L. kefir* se caracterizaron mediante FTIR observando las bandas características en cada caso. Los espectros FTIR de los *biotemplates* proteína/polímero, presentaron corrimientos en las bandas propias de las proteínas, debido a la interacción proteína-polímero. Los análisis SAXS de los *biotemplates* mostraron que el sistema responde a un modelo de corona de proteína sobre la partícula polimérica. Una vez obtenidas las partículas de plata reducidas con H₂, se observó mediante TEM la presencia partículas con morfología *strawberry*, formadas por nanopartículas metálicas de aprox. 5,65 nm soportadas sobre el *template*. El estudio del desempeño de estos bionanocatalizadores obtenidos mostró conversiones del 100% para tiempos de reacción de entre 5 a 20 minutos, en la reacción de reducción del *p*-nitrofenol.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron y caracterizaron cuatro nanocatalizadores de plata soportados. La excelente performance alcanzada se asigna a la capacidad del *template* proteínas de capa-S/partículas poliméricas de actuar como guía del crecimiento y ensamblaje de las nanopartículas de plata sin necesidad de utilizar estabilizantes químicos para evitar su agregación.

REFERENCIAS

- (1) Bolla, P. A., Sanz, A., Huggias, S., Ruggera, J. F., Serradell, M.A., Casella, M. L., Actas XX Congreso Argentino de Catálisis, 2017, 1a ed. – ISBN 978-950-42-0176-2
- (2) Yu Mei, Geeta Sharma, Yan Lu, and Matthias Ballauff, Langmuir, 2005, 21 12229-12234



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J40 - MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIONICO (AEMs) CON CARGA FIJA: POLIBENZIMIDAZOL ENTRECruzADOY POSTERIORMENTE CUATERNIZADO

Coppola Roxana¹, Herranz Daniel², Escudero-Cid Ricardo², Abuin Graciela¹, D'Accorso Norma³, Ocón Pilar².

1. Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Buenos Aires.
2. Departamento de Química Física Aplicada, UAM, Madrid, España.
3. Departamento de Química Orgánica, FCEyN, UBA, Argentina.
rcoppola@inti.gob.ar

Introducción

La utilización masiva de combustibles fósiles representa graves amenazas ambientales, por lo cual se necesitan sistemas de energía limpios, sostenibles y basados en recursos renovables. Los electrolizadores y las celdas de combustible son tecnologías relevantes, de gran potencial. Ambas tecnologías acopladas permiten almacenar la energía excedente generada por fuentes renovables en forma de H₂ para luego transformarla en energía eléctrica cuando resulta necesario[1]. Las membranas de intercambio aniónico son componentes clave de los electrolizadores alcalinos y de las celdas de combustible de tipo AEM. El objetivo de este trabajo es desarrollar y caracterizar nuevas membranas poliméricas con carga fija, a partir de poli [2-2 - (m-fenileno) -5-5-benzimidazol] (**PBI**) / poli (2,5-benzimidazol) (**ABPBI**) entrecruzado con policloruro de vinilbencilo (**PVBC**) en distintas proporciones y cuaternizado con 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (**DABCO**).

Resultados

Por medio del análisis de FTIR, se pudo corroborar que la reacción de cuaternización fue exitosa en todas las membranas. Las imágenes SEM muestran que la microestructura es homogénea, tanto en superficie como en corte. A partir de las curvas ATG, se pudo observar que son térmicamente estables en el rango de trabajo requerido. Asimismo se evidenció la presencia de dos tipos de entrecruzamiento, uno de los cuales posee una carga positiva fija, por lo cual contribuye a aumentar la conductividad aportada por el grupo ánimo cuaternario provisto por DABCO.

La conductividad de la membrana ABPBI-c-PVBC / OH (1:2) presenta los valores más altos, alcanzando 48 mS cm⁻¹ a 50°C y 56 mS cm⁻¹ a 90°C. Los rendimientos de PBI-c-PVBC / OH (1:3) y ABPBI-c-PVBC / OH (1:2) en electrolizador fueron alentadores, pues superaron a la membrana comercial Zirfon® en condiciones similares a las que se aplicaron en este trabajo (T=50°C y KOH 1M)[2].

Conclusiones

Las membranas propuestas mostraron buenas conductividades y rendimientos en electrolizador superiores a las membranas comerciales.

Referencias

- [1] A. Ursúa *et al.*, *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, 2012.
- [2] L. A. Diaz *et al.*, *J. Power Sources*, vol. 312, pp. 128–136, 2016.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019

J41 - DETECCIÓN DE ATRAZINA POR ELECTROQUIMIOLUMINISCENCIA

Cappellari M. Victoria, Flores Anabela, Marzari Gabriela, Morales Gustavo y Fungo Fernando

Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36 - Km. 601 - Código Postal X5804BYA, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.
*correo electrónico: mcappellari@exa.unrc.edu.ar

Introducción. El modelo agro-exportador que implementa nuestro país, ha llevado a la introducción de cultivos genéticamente modificados tolerantes a pesticidas. Los herbicidas, entre ellos, la atrazina [2-cloro 4-etilamina 6-isopropilamina 1,3,5-triazina (ATZ)], se encuentra entre los más utilizados en el mercado tanto a nivel nacional¹ y mundial.² La aplicación excesiva de estos productos puede provocar daños medioambientales y en la salud de la población. Por estas razones, es de gran interés el desarrollo de nuevos métodos de detección para evaluar el impacto medioambiental que generaran estas prácticas agrícolas.

La electroquimioluminiscencia (EQL) es un fenómeno por el cual especies radicales formadas electroquímicamente en solución, se combinan para formar estados excitados emisores de luz. Recientemente hemos desarrollado un método EQL de detección de glifosato (Gly), sin ser necesaria su modificación previa, en la cual el grupo funcional amino presente en la estructura de Gly actúa como co-reactante.³ Con el fin de mostrar que este principio de detección es posible utilizarlo en la detección de otros herbicidas y así aumentar su potencial, en este trabajo se evalúa la detección de ATZ por medio de EQL.

Resultados. En este contexto se desarrolló un método de detección y cuantificación de ATZ en agua a través de la técnica de EQL teniendo en cuenta que los grupos aminos que posee en su estructura pueden operar como co-reactante de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$, el cual actúa como luminóforo EQL. Se estudiaron las respuestas electroquímicas y de EQL del sistema luminóforo/co-reactante con diferentes tipos de electrodos (Pt, Au, carbón vítreo) y electrolitos. Se construyeron curvas de calibración manteniendo una concentración fija de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ (1×10^{-3} M) y variando la concentración de ATZ en solución. Se calcularon los parámetros analíticos LOD y LOQ. El análisis de los resultados obtenidos mostraron que el mejor desempeño analítico cuando se utilizó carbón vítreo como electrodo de trabajo.

Conclusiones. Este trabajo demuestra la capacidad de detección y cuantificación de ATZ por EQL. Los resultados obtenidos proyectan el potencial que posee esta técnica desarrollada en la detección de otros pesticidas y/o herbicidas que presenten grupos amino en su estructura bajo un mismo principio.

Referencias

1. A. Leguizamón, *Geoforum*, 2014, **53**, 149-160.
2. M. Benbrook, *Env. Sci. Eur.*, 2016, 28 (23), 21–15.
3. G. Marzari, M. V. Cappellari, G. Morales and F. Fungo, *Analytical Methods*, 2017, **9**, 2452-2457.



Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

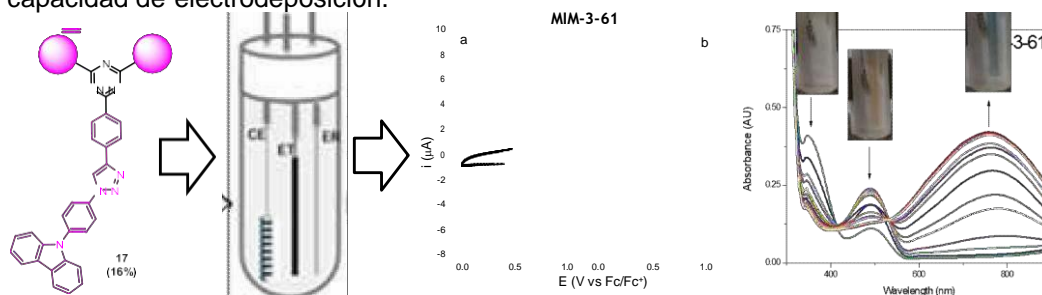
J42 - ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS CON PROPIEDADES OPTOELÉCTRICAS A PARTIR DE DENDRÍMEROS TRIAZÓLICOS AROMÁTICOS

Cappellari M. Victoria¹, Anabela Flores¹, Marzari Gabriela¹, Vázquez Darián²,
Spanevello Rolando A.², Mangione María I.² y Fungo Fernando¹

1.- Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta Nac. 36 - Km. 601 – CP 5800, Río IV, Córdoba, Argentina. 2.- Instituto de Química Rosario, Universidad Nacional de Rosario. Suipacha 531, (S2002RLK) Rosario, Argentina.
*correo electrónico: mcappellari@exa.unrc.edu.ar

Introducción. El diseño y la construcción de sistemas optoelectrónicos orgánicos es un campo de investigación muy activo debido al uso masivo de sus múltiples aplicaciones. Uno de los principales desafíos que se deben enfrentar en la construcción de dispositivos optoelectrónicos orgánicos es la deposición de macromoléculas en forma de películas delgadas sobre superficies de electrodos. En nuestro programa de investigación, nos centramos en el desarrollo y la aplicación de materiales orgánicos funcionales electro-sintéticos.¹ Esta metodología permite la síntesis y deposición de películas poliméricas conductoras en un solo paso. Como consecuencia, en este trabajo presentamos un estudio sobre una serie de monómeros dendrímicos que contienen anillos triazólicos (triazol y triazina) funcionalizados con grupos trifenilamina (TFA) y carbazol (CBZ) utilizando distintos conectores entre núcleo y dendrones. Los materiales dendríticos poseen una arquitectura macromolecular multidimensional (2D, 3D) que le otorga ventajas únicas para el diseño de materiales de alto peso molecular monodispersos, con buena solubilidad y elevada densidad de grupos funcionales.¹

Los anillos triazólicos son compuestos con un esqueleto carbonado rígido y deficiente en electrones. Mientras que los grupos TFA y CBZ son centros dadores de electrones con capacidad de inducir procesos de electrodeposición.¹ Así, la presencia de estos centros aceptor-dador de electrones permite la modulación de las propiedades electro-ópticas de los materiales dendrímicos diseñados y al mismo tiempo le otorgan la capacidad de electrodeposición.



Las estructuras desarrolladas se sometieron a polimerización electroquímica a través de la oxidación de los grupos CBZ y TPA periféricos. Se encontró que las películas electrodepositadas tienen buena capacidad de transporte de carga y propiedades electrocrómicas. Los nuevos materiales diseñados tienen un potencial notable para encontrar aplicaciones en la construcción de dispositivos electro-ópticos orgánicos.

- 1) M. I. Mangione, R. A. Spanevello, D. Minudri, P. Cavallo, L. Otero, F. Fungo. *Electrochimica Acta*, 263, 2018, 585.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J43 - EFECTO DE CATIONES MOVILES EN VIDRIOS DE BORATO PARA RETENER M_o DE DESECHOS NUCLEARES

Cardillo Evangelina¹, Zoratti Marianela² y Frechero Marisa A.²

¹ INQUISUR – Dpto. de Química – Universidad Nacional del Sur – CIC Pcia. Bs. As. –

² INQUISUR – Dpto. de Química – Universidad Nacional del Sur – CONICET –
Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina

evangelina.cardillo@uns.edu.ar, frechero@uns.edu.ar

Introducción: En el presente trabajo se estudian vidrios de borato de litio y borato de sodio modificados con óxido de molibdeno con el objetivo de encontrar la matriz vítrea más estable capaz de contener grandes cantidades de molibdeno. El molibdeno es un producto de fisión generado durante la producción de electricidad en reactores nucleares. Entender el comportamiento de los iones molibdeno dentro de una matriz vítrea es fundamental para poder aumentar la carga de almacenamiento de estos desechos nucleares.

Resultados: La síntesis de los materiales vítreos se realizó mediante el método del quenching. Caracterizamos los materiales obtenidos mediante las siguientes técnicas experimentales: DRX (difracción de Rayos X), DTA (análisis térmico diferencial), FTIR (espectroscopia infrarroja) y EI (espectroscopia de Impedancia). Mediante DRX observamos la formación de estructuras cristalinas con la variación del contenido de óxido de Molibdeno. Los tres sistemas preparados: $xMoO_3 (1-x)0.25 Li_2O 0.75B_2O_3$; $xMoO_3 (1-x)[0.20 \xi_2O 0.80B_2O_3]$ ξ : Li_2O ó Na_2O fueron analizados por DTA para determinar la temperatura de transición vítrea para cada sistema (fig. 1 y aplicando variaciones de la velocidad de calentamiento evaluamos la estabilidad térmica y estructural de cada sistema en función de incremento del contenido de óxido de Molibdeno. La fig 2. muestra los espectros FTIR de todas las composiciones de uno de los sistemas estudiados ($xMoO_3 (1-x)0.25 Li_2O 0.75B_2O_3$). Del análisis de los espectros presentados en la fig. 2 se puede concluir que el incremento en la relación MoO_3/B_2O_3 provoca la disminución de los poliedros $[BO_3]$ e induce la formación de poliedros $[BO_4]$ induciendo a la desvitrificación.

Fig.1

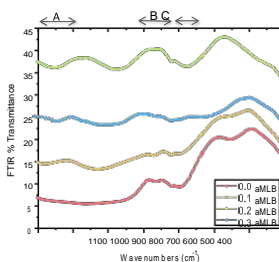
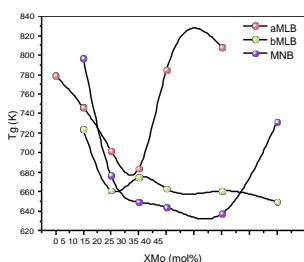


Fig.2

Conclusiones: De los resultados se concluye que, la estabilidad de vidrios de borato que contienen MoO_3 es afectada por la presencia de iones móviles pequeños (Li; Na). Estudiamos cómo las interacciones de éstos iones con la matriz vítrea limita las Concentraciones máximas de MoO_3 antes de propender a la formación de estructuras cristalinas que causan el envejecimiento de la matriz vítrea huésped.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J44 - ESTUDIOS DE REMOCION DE Cr USANDO BENTONITAS DEL SUR ARGENTINO

Arias Juan Marcelo¹, Ben Altabef Aida⁴, Mercado Adela^{2,3}

¹ INQUI-CONICET, Salta, Argentina.

² CIUNSA-UNSA, Salta, Argentina.

³ FAC. CS. EXACTAS-UNSA, Salta, Argentina.

⁴ INQUINOA-CONICET, Tucumán, Argentina.

marceloariasca@gmail.com

En la industria de la Curtiembre son necesarios alrededor de 500 kilos de productos químicos para el procesamiento de una tonelada de cuero. La producción también requiere la eliminación de la mayoría de los componentes de la piel cruda, de la cual se termina aprovechando únicamente el 20% del peso; lo restante se descarta como residuo. Como consecuencia directa, se generan importantes volúmenes de residuos, sólidos o efluentes líquidos con una combinación extremadamente compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos que hace que el sector sea altamente contaminante. Más del 96% de la industria mundial utiliza el Cromo (III) dadas las características organolépticas y otras ventajas que les otorga. El cromo y sus formas son difícilmente biodegradables, por lo cual son una carga para el ambiente debido a su persistencia, acumulación en el tiempo y efectos impredecibles sobre la vida acuática. En el caso del cromo (VI) es un comprobado cancerígeno humano. La preocupación por el cuidado y preservación del medio ambiente ocupa un lugar preponderante en las temáticas abordadas en el plano internacional. En la última década se incorporaron conceptos tales como -tecnologías limpias o menos contaminantes, desarrollo sustentable, mejora y segregación interna, y en particular para residuos sólidos (en especial para sustancias con características peligrosas), los conceptos de reemplazo, minimización y reciclado. Buscando alternativas más económicas y amigables con el medio ambiente se estudiaron algunas arcillas modificadas mediante diferentes procedimientos en la remoción de Cromo.

En el presente trabajo se estudió la retención de Cromo en sistemas acuosos usando dos tipos de arcillas bentoníticas denominadas BR y BQ, proveniente de la Patagonia, Argentina, previamente caracterizadas por difracción de RX, espectroscopia IR y análisis químicos. Los estudios de adsorción se realizaron en batch, con una relación masa de adsorbente-volumen de adsorbato de 1 mg/mL, en sistemas cerrados a temperatura ambiente, con control de pH, en agitación a distintos tiempos de contacto. Posteriormente el residuo sólido se separó por centrifugación y se determinó la concentración del catión Cr en solución (no intercambiado o adsorbido) mediante Absorción Atómica.

Los estudios cinéticos muestran que el equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente en las primeras horas de contacto. La capacidad de retención de Cromo (III) de ambas arcillas mejoran con el tratamiento de purificación: Para BR natural el porcentaje de retención es de 15% y 35% luego de ser purificada y para BQ es de un 35% en estado natural y 45% para su fracción purificada.

Referencias

- 1) Yan, L.; Shan, X.; Gary Owens, B. **2008**. Journal of Hazardous Materials, Vol. 156, Issues 1–3, 15, 499-508.
- 2) Castrillo, N., Mercado, A., Volzone, C., Anales del Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental: Argentina y Ambiente, pp. 320-325, Mar del Plata, Mayo **2012**.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J45 - METALOPORFIRINAS Y CRISTALES FOTÓNICOS: HACIA DISPOSITIVOS NANOESTRUCTURADOS DE SENSADO ÓPTICO

Caraballo, Rolando Manuel; Onna, Diego; López Abdala, Nicolás; Hamer, Mariana; Soler Illia, Galo J. A. A.

Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín, Av. 25 de Mayo y Francia (B1650KNA), San Martín, Argentina
rmcaraballo@unsam.edu.ar

La detección y cuantificación de aminas y ácidos carboxílicos volátiles es de gran interés, ya que juegan un rol prominente en campos tan diversos como el monitoreo ambiental e industrial, control de la calidad alimentaria, y diagnóstico médico de ciertos tipos de enfermedad.¹ Las metaloporfirinas (MP) son moléculas atractivas para el sensado de blancos específicos debido a su coloración intensa y a su reactividad, la cual puede sintonizarse cambiando el centro metálico y los sustituyentes sobre el anillo aromático.² Sin embargo, los cambios observados en los espectros de absorción son menores a 30 nm, y esto hace necesario el uso de un espectrofotómetro para transducir la concentración del analito. Los cristales fotónicos (CF) son estructuras ópticas periódicas que pueden ser usados como filtros ópticos, actuando como foco en el área de mayor variabilidad espectral.

En este trabajo proponemos la funcionalización de un CF con una MP ($Mn^{III}TMPyP$), con el objetivo de desarrollar un dispositivo de sensado versátil y portátil para aminas volátiles, utilizando etilendiamina (EDA) como modelo. El CF nanoestructurado fue sintetizado a partir de dos películas delgadas de óxidos con distintos índices de refracción. El sistema fue caracterizado tanto en solución como en el dispositivo integrado, evaluando su capacidad de sensado.

Hemos desarrollado un dispositivo de sensado basado en cambios de absorbancia a partir de la coordinación de EDA a $Mn^{III}TMPyP$ (Figura 1). La respuesta fue estudiada espectrofotométricamente y en un dispositivo con un LED azul y un detector de respuesta lineal (DRL). Este dispositivo ha probado ser una plataforma adecuada para la detección de EDA.

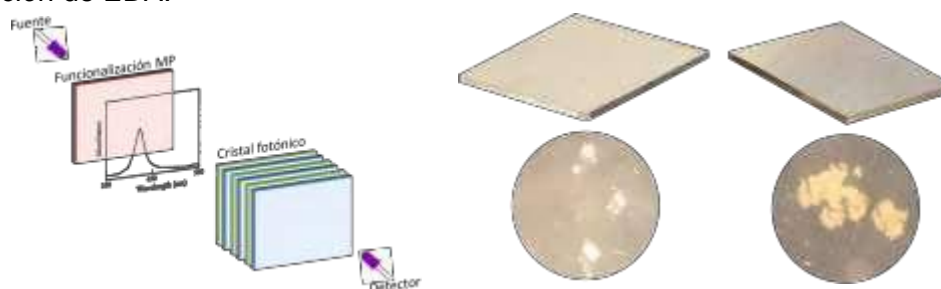


Figura 1: Esquema del dispositivo de sensado (izq.). CF con y sin funcionalización con MP (der.).

1) Lubes, G.; Goodarzi, M. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (9), 6399–6422

2) Paolesse, R.; Nardis, S.; Monti, D.; Stefanelli, M.; Di Natale, C. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (4), 2517–2583



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISIQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA TUCUMÁN- ABRIL 2019

J46 - SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN DOPADO CON NITRÓGENO PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE LI-ION DE ESTADO SÓLIDO

Reinoso Deborath¹, Diaz Morales Urbano², Corma Avelino² y Frechero Marisa¹

¹Instituto de Química del Sur (INQUISUR), CONICET, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca (CP 8000) Argentina.

²Instituto de Tecnología Química (ITQ), CSIC, Universidad Politécnica de Valencia (UPV), Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España.

deborath.reinoso@uns.edu.ar; frechero@uns.edu.ar

Introducción

En los últimos años se ha puesto especial interés en la investigación y el desarrollo de materiales de estructuras avanzadas para su aplicación como componentes en los sistemas de almacenamiento de energía de Li-ion. De este modo, si nos referimos a los materiales usados como electrodo negativo, el grafito es preferentemente empleado debido a su disponibilidad, estabilidad térmica, química y electroquímica y bajo costo. Sin embargo, este sólido presenta la desventaja que posee una limitada capacidad de intercalación de Li^+ . En este sentido, estudios previos han demostrado que estructuras y disposiciones de los sólidos carbonosos tienen un fuerte efecto sobre el rendimiento de la batería de Li-ion y pueden proporcionar una capacidad adicional. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de carbón dopado con Nitrógeno con propiedades específicas, y se evalúa su aplicación como ánodo en baterías de Li-ion de estado sólido.

Resultados y Conclusiones

El sólido carbonoso dopado con nitrógeno (NC-800) se sintetizó mediante tratamiento térmico a 800°C en flujo de N_2 , empleando como precursor un material poroso de estructura avanzada de tipo metal-orgánico (NH₂-MIL-53). En otras instancias, el material obtenido se empleó como ánodo en una celda electroquímica de Li-ion de estado sólido, empleando $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) como electrolito y $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ (LFP-C) como cátodo. Los resultados de la caracterización de la muestra NC-800 efectuada mediante XRD, muestran señales localizadas a $2\theta = 23^\circ$ y 44° , las cuales son atribuidas a los planos (002) y (101) típicos de carbón con estructura apilada y con un espaciado interlamilar de ~ 0.38 nm. Por su parte, los espectros Raman evidencian las denominadas bandas D y G a 1350 y 1590cm^{-1} , las cuales corresponden a estructuras gráficas ideal y desordenadas, respectivamente, y con una relación de intensidades relativas igual a 1.25, indicando que el sólido presenta una estructura porosa altamente desordenada. Asimismo, el espectro XPS correspondiente al carbón dopado con nitrógeno evidencia tres señales centradas en 284.5, 532.5 y 400.2 eV las cuales son consistentes con la presencia de C1s, O1s y N1s, respectivamente. Para caracterizar la naturaleza del nitrógeno, la banda N1s se deconvolucionó en tres picos ubicados a 398.4, 400.2 y 401.6 eV que se asignaron al nitrógeno piridínico (N-6), pirrólico o piridona (N-5) y cuaternario (NQ), respectivamente. Se pudo observar que la principal contribución corresponde a N-5, seguidos de N-6 y N-Q, lo cual sugiere que el nitrógeno se incorporó en la matriz carbonosa. En cuanto a las propiedades texturales, el carbón dopado con nitrógeno presenta un área superficial de $774\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y volumen de poros de $1.6\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Finalmente, las baterías de Li-ion de estado sólido ensambladas empleando NC-800 como material anódico evidenciaron un buen desempeño.



XXI CONGRESO ARGENTINO DE FÍSICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA
TUCUMÁN- ABRIL 2019
**J47 - METALOPORFIRINAS Y CRISTALES FOTÓNICOS: HACIA DISPOSITIVOS
NANOESTRUCTURADOS DE SENSADO ÓPTICO**

Caraballo, Rolando Manuel; Onna, Diego; López Abdala, Nicolás; Hamer, Mariana; Soler Illia, Galo J. A. A.

Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de General San Martín, Av. 25 de Mayo y Francia (B1650KNA), San Martín, Argentina
rmcaraballo@unsam.edu.ar

La detección y cuantificación de aminas y ácidos carboxílicos volátiles es de gran interés, ya que juegan un rol prominente en campos tan diversos como el monitoreo ambiental e industrial, control de la calidad alimentaria, y diagnóstico médico de ciertos tipos de enfermedad.¹ Las metaloporfirinas (MP) son moléculas atractivas para el sensado de blancos específicos debido a su coloración intensa y a su reactividad, la cual puede sintonizarse cambiando el centro metálico y los sustituyentes sobre el anillo aromático.² Sin embargo, los cambios observados en los espectros de absorción son menores a 30 nm, y esto hace necesario el uso de un espectrofotómetro para transducir la concentración del analito. Los cristales fotónicos (CF) son estructuras ópticas periódicas que pueden ser usados como filtros ópticos, actuando como foco en el área de mayor variabilidad espectral.

En este trabajo proponemos la funcionalización de un CF con una MP ($Mn^{III}TMPyP$), con el objetivo de desarrollar un dispositivo de sensado versátil y portátil para aminas volátiles, utilizando etilendiamina (EDA) como modelo. El CF nanoestructurado fue sintetizado a partir de dos películas delgadas de óxidos con distintos índices de refracción. El sistema fue caracterizado tanto en solución como en el dispositivo integrado, evaluando su capacidad de sensado.

Hemos desarrollado un dispositivo de sensado basado en cambios de absorbancia a partir de la coordinación de EDA a $Mn^{III}TMPyP$ (Figura 1). La respuesta fue estudiada espectrofotométricamente y en un dispositivo con un LED azul y un detector de respuesta lineal (DRL). Este dispositivo ha probado ser una plataforma adecuada para la detección de EDA.

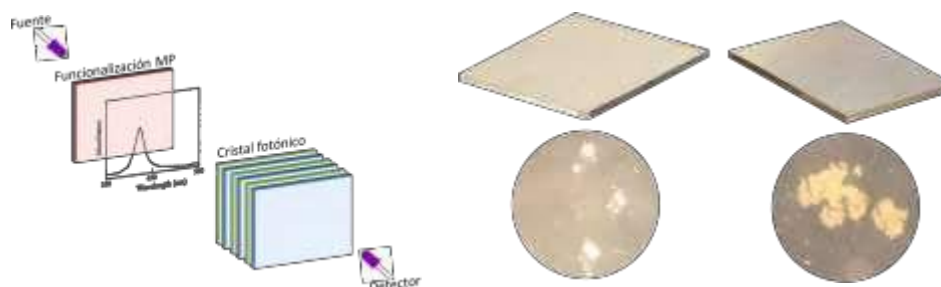


Figura 1: Esquema del dispositivo de sensado (izq.). CF con y sin funcionalización con MP (der.).

1) Lubes, G.; Goodarzi, M. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (9), 6399–6422

2) Paolesse, R.; Nardis, S.; Monti, D.; Stefanelli, M.; Di Natale, C. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (4), 2517–2583

XXI CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA

TUCUMÁN ARGENTINA

Compilado por
Aída Ben Altabef; Mónica Mercedes Vergara; Sonia B. Díaz.

La Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica (AAIFQ) realiza desde 1978 y en forma bianual el Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica, que convoca a todas las subdisciplinas asociadas a la Físicoquímica y a la Química Inorgánica con el propósito de fomentar la discusión y la difusión de los trabajos originales en la investigación vinculados con estas áreas, permitiendo de este modo la actualización del avance del conocimiento en estos campos de la ciencia.

Estas reuniones permiten impulsar el encuentro no sólo entre científicos argentinos, profesionales y estudiantes de disciplinas conexas sino también con los de otras naciones (conferencistas invitados extranjeros), facilitando la discusión y el intercambio de ideas. De este modo constituye una ocasión privilegiada para facilitar nuevos contactos, establecer nuevas colaboraciones, permitiendo iniciar nuevas líneas de investigación y reforzar los lazos entre todos los científicos argentinos y la comunidad internacional.

Tradicionalmente se ha estimulado la participación de jóvenes investigadores, estudiantes y tesis, quienes asisten en número importante, pero la reunión también busca la participación masiva de investigadores formados, ya que la interacción entre jóvenes que emprenden el camino de la investigación, y los que se encuentran en niveles de formación avanzados es sumamente benéfica y enriquecedora para ambas partes.

Durante el congreso la AAIFQ otorgó los Premios Prof. Dr. H. Schumacher y Prof. Dr. Aymonino a las mejores tesis doctorales en el área Físicoquímica y Química Inorgánica, respectivamente, y el premio Dra. C. Giordano (labor destacada en Físicoquímica).

También se homenajeó a hombres y mujeres destacados por su contribución a la construcción de la comunidad físicoquímica argentina de relevancia nacional e internacional.

ISBN 978-987-754-185-4



9

789877541854



UNIVERSIDAD NACIONAL DE
TUCUMÁN

378

aaifq
ASOCIACIÓN ARGENTINA DE INVESTIGACIÓN EN
FISICOQUÍMICA
Personería Jurídica 2048