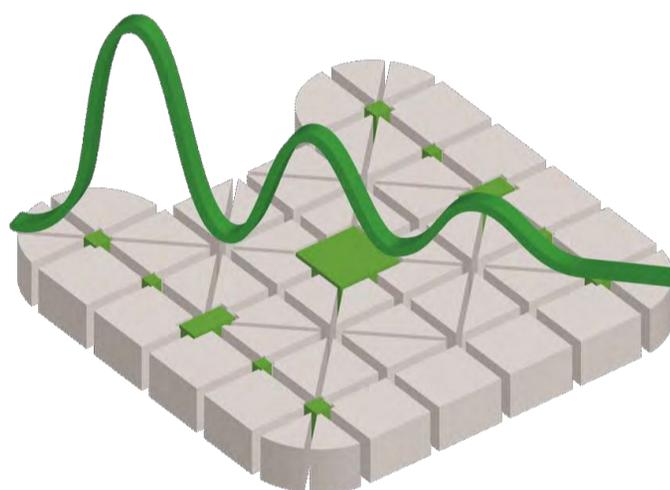


Asociación Argentina
de Químicos
Analíticos



8º Congreso Argentino
Química Analítica

3 al 6 de Noviembre de 2015
La Plata, Argentina

LIBRO DE RESÚMENES



Índice del Libro de Resúmenes

Asociación Argentina de Químicos Analíticos: Autoridades -----	II
Comité Organizador -----	III
Comité Científico -----	IV
Auspicios y Subsidios -----	V
Conferencias Plenarias -----	1
Conferencias Semiplenarias -----	7
Orales -----	18
<i>Sección Espectroscopía Analítica</i>	19
<i>Sección Química Electroanalítica</i>	30
<i>Sección Quimiometría</i>	40
<i>Sección Separaciones Analíticas</i>	47
<i>Sección Preparación de Muestras</i>	57
<i>Sección Otros Temas</i>	64
Posters -----	73
<i>Sección Espectroscopía Analítica</i>	74
<i>Sección Química Electroanalítica</i>	154
<i>Sección Quimiometría</i>	197
<i>Sección Separaciones Analíticas</i>	256
<i>Sección Preparación de Muestras</i>	298
<i>Sección Educación en Química Analítica</i>	342
<i>Sección Otros Temas</i>	357
Índice alfabético de autores -----	358



Asociación Argentina de Químicos Analíticos: Autoridades

Héctor Goicoechea (Universidad Nacional del Litoral)

Presidente

Graciela Escandar (Universidad Nacional de Rosario)

Vicepresidente

Julia Culzoni (Universidad Nacional del Litoral)

Secretaria

Romina Brasca (Universidad Nacional del Litoral)

Tesorera

María Fernanda Silva (Universidad Nacional de Cuyo)

Primera vocal titular

Patricia Smichowski (Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires)

Segunda vocal titular

Soledad Cerutti (Universidad Nacional de San Luis)

Primera vocal suplente

Nancy Ferreyra (Universidad Nacional de Córdoba)

Segunda vocal suplente

José Camiña (Universidad Nacional de La Pampa)

Primer revisor de cuentas titular

Cecilia Castells (Universidad Nacional de La Plata)

Segundo revisor de cuentas titular

Mariano Garrido (Universidad Nacional del Sur)

Primer revisor de cuentas suplente

Nora Vizioli (Universidad de Buenos Aires)

Segundo revisor de cuentas suplente



Comité Organizador

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA)

Facultad de Ciencias Exactas

Universidad Nacional de La Plata

Presidente

Cecilia Castells

Integrantes

Lílian Romero

Mario Reta

Leonardo Gagliardi

Sonia Keunchkarian

Juan Manuel Padró

Marcos Tascon

Agustín Acquaviva

Romina Echevarría

María E. Pacheco

Fiorella Menestrina

Giselle Medina

Carlina Lancioni

Ester Lubomirsky

Nicolás Ronco

Comité Científico

Alejandro Olivieri (Universidad Nacional de Rosario)

Beatriz Fernandez Band (Universidad Nacional del Sur)

Dante Martínez (Universidad Nacional de San Luis)

Fernando Battaglini (Universidad de Buenos Aires)

Graciela Escandar (Universidad Nacional de Rosario)

Gustavo Rivas (Universidad Nacional de Córdoba)

Héctor Fernández (Universidad Nacional de Río Cuarto)

Héctor Goicoechea (Universidad Nacional del Litoral)

Irene Rezzano (Universidad de Buenos Aires)

Jorge Magallanes (Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires)

Julio Raba (Universidad Nacional de San Luis)

Leonardo Gagliardi (Universidad Nacional de La Plata)

Lílian Romero (Universidad Nacional de La Plata)

Liliana Fernández (Universidad Nacional de San Luis)

Mabel Tudino (Universidad de Buenos Aires)

Maria Fernanda Silva (Universidad Nacional de Cuyo)

Mario Reta (Universidad Nacional de La Plata)

Nora Vizioli (Universidad de Buenos Aires)

Patricia Smichowski (Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires)

Roberto Olsina (Universidad Nacional de San Luis)

Rodolfo Wuilloud (Universidad Nacional de Cuyo)



8º Congreso Argentino
Química Analítica

3 al 6 de noviembre de 2015
La Plata, Argentina

Auspicios y Subsidios



UNLP



Comisión Nacional
de Energía Atómica



Honorable
Cámara de Diputados
de la Nación
REPÚBLICA ARGENTINA



ORGANISATION FOR THE
PROHIBITION OF CHEMICAL WEAPONS



QUÍMICA ALFA





Conferencias Plenarias

New Developments and Applications of Solvent-free Sampling and Sample Preparation for Lab and On-site

Janusz Pawliszyn

Departments of Chemistry, University of Waterloo. Canada

e-mail: Janusz@uwaterloo.ca

Recent trends in sample preparation include shift towards automation, high-throughput, miniaturization, and extraction methodology with low or no solvent consumption with preferably integrated with on-site sampling (“green chemistry”). In the presentation the ways in which solid-phase microextraction (SPME) and related techniques can complement currently used techniques will be discussed. The most promising application of these approaches, which distinguishes this method from other extraction and sample preparation techniques, is their applicability to on-site and in vivo sampling with no need of sample withdrawal.

In this presentation, an automated, high-throughput method based on thin-film solid phase microextraction and liquid chromatography mass spectrometry will be introduced for simultaneous quantitative analysis of 110 drugs chosen from ten classes and varying in physical and chemical properties. The developed SPME method was optimized in terms of sorbent selection, extraction pH, ionic strength of the sample, washing solution, extraction and desorption times for analysis of urine, blood and saliva samples. Chromatographic separation was obtained in reversed-phase mode and detection was utilized with full scan orbitrap or triple quadrupole mass spectrometer. The developed method was validated according to the Food and Drug Administration (FDA) criteria, taking into account Minimum Required Performance Level (MRPL) values provided by the World Anti-Doping Agency (WADA). The developed assay offers fast and reliable multi residue analysis as an attractive alternative to the standard methods that are currently used in anti-doping laboratories.

We will also introduce an in vivo solid phase microextraction method, which combines sample preparation, metabolism quenching and extraction as well as eliminates sample collection as an approach to monitor graft function at different stages of the medical procedure related to organ transplantation. To ensure the best analytical performance of the method, various aspects of the protocol were studied and optimized including selection of coating length, analyte coverage, transportation and storage conditions with particular attention paid to stability of the extracted compounds and convenience of the approach for clinical setup. The applicability of the developed method for determination of metabolic profile of the organs and for monitoring of drug metabolism was verified during lung and liver transplantation in pig models. A few examples of in vivo tissue analysis during transplantation as the alternative to standard approaches will be discussed.

The ability to deliver a rapid prognostic metric of clinical condition is certainly important in the critical-care setting (emergency and surgery units). Time in decision-making when choosing and implementing a therapeutic strategy could be the difference between life and death. For this reason, molecular diagnostic and prognostic instruments, which are able to provide doctors with fast and reliable results, are highly desired in such facilities for a personalized diagnosis and treatment of patients. Ideally, the assessment of such molecules (drugs, metabolites and biomarkers) before, during, and after surgery and/or emergency, should be performed in real or close to real time. Nevertheless, such metric has a number of challenges, which cannot be easily overcome by standard high-throughput assays; for example, compound selectivity, space resolution, and analysis of unstable/short-lived metabolites. Hence, a compromise between sample preparation and direct analysis is needed in order to provide high resolution, sensitivity and quantitation accuracy. Succinctly, SPME does not require any sample collection because extraction takes place in situ by inserting a biocompatible microfiber directly into tissue, blood or other biological matrix for a short period of time. Alternatively, the same device can be used for ex vivo analysis using a small amount of the studied sample. Despite the multiple advantages of SPME, few efforts have been done regarding its direct coupling to MS towards the analysis of drugs and biomarkers in vivo and in complex matrices. This work presents multiple strategies recently developed for the direct coupling of SPME to MS. In order to have a broader range of applications, different SPME geometries such coated fibers and meshes, as well as ionization approaches such DART and ESI, were studied.

Reference

E. Souza-Silva, et al., “A critical review of the state of art of solid-phase microextraction of complex matrices” *Trends in Analytical Chemistry* **201**

The quest for single cell proteomics

Edgar Arriaga

Department of Chemistry, University of Minnesota. USA

e-mail: arriaga@umn.edu

La mayoría de los sistemas biológicos, específicamente tejidos y órganos en el cuerpo humano, se componen de múltiples tipos de células, o bien de células en diferentes etapas de diferenciación o de función. Con el envejecimiento tisular o al inicio de una enfermedad, diferentes tipos de células son afectadas de manera distinta manifestando cambios a nivel molecular. Las metodologías de bioanálisis convencionales no son adecuadas para distinguir claramente cómo las moléculas se ven afectadas según cada tipo de célula.

Esta presentación describirá el desarrollo de nuevas estrategias bioanalíticas para investigar los cambios que ocurren en los sistemas biológicos complejos a nivel molecular y sub-celular. La conferencia comenzará con una descripción de cómo un estudio proteómico cuantitativo reveló el efecto de la disminución de la autofagia a nivel molecular, sugiriendo cómo algunas de estas moléculas pueden ser biomarcadores importantes. A la vez, este descubrimiento nos presenta un reto bioanalítico: validación de cientos de dichos marcadores, debido a que las tecnologías convencionales, tales como “*Western blot*”, no son adecuadas.

La presentación introducirá la técnica de citometría de masa multi-paramétrico como una alternativa para la validación de marcadores biomoleculares en el sistema músculo esquelético. También describirá cómo el uso de electroforesis capilar ayuda a resolver problemas de complejidad biológica a nivel sub-celular.

High-temperature, high-resolution molecular absorption Spectrometry: A reliable and robust technique for the determination of F, Cl and Br.

Bernhard Welz

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Brasil

e-mail: w.bernardo@terra.com.br

The spectra of diatomic molecules were investigated since the 1970s for their applicability to determine non-metals, such as phosphorus, sulfur and the halogens via molecular absorption spectrometry in flames and furnaces. Some 30 papers appeared about the subject in the following years; however, the equipment available at that period (conventional atomic absorption spectrometers) did not support this idea, and the area was abandoned in the 1990s. Nevertheless, the introduction of commercial equipment for High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry early in this century gave a new impetus to the idea, and the group of Becker-Ross in Germany published a whole series of papers, which are summarized in a recent Review article [1], pioneering the revival of the technique. Due to the high-resolution monochromator, the rotational fine structure of the molecular absorption spectra is well resolved, and due to the use of a continuum radiation source and a CCD array detector, each of the lines can be used for analytical purposes, and the valleys between the lines can be used for background correction.

In our research we have been concentrating on the calcium mono-fluoride molecule CaF and the strontium mono-chloride SrCl, which are forming upon the addition of a large excess of a calcium or strontium solution, respectively, at high temperature (≥ 2000 °C) upon volatilization in a graphite furnace. This graphite furnace also makes possible the direct introduction and analysis of solid samples, avoiding any unnecessary sample preparation, such as acid digestion or alkaline fusion. Among the matrices investigated with this technique are natural and mineral water, tea, toothpaste, plant material, mineral coal, copper concentrate and eye shadows. All of these materials were analyzed using aqueous standards for calibration, demonstrating the robustness of the method.

Reference

- [1] Welz, B. et al. (2014). *J. Braz. Chem. Soc.*, 25, 799-821.

Técnicas de N-vías orientadas a una finalidad en Química

María Cruz Ortiz

Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos. España

e-mail: mcortiz@ubu.es

Numerosas actividades de investigación generan datos de N-vías lo que hace posible la utilización de modelos basados en técnicas quimiométricas como PARAFAC, PARAFAC2 y Tucker3 [1]. En esta comunicación se describe sucintamente el modelo PARAFAC y las propiedades del mismo que justifican su utilidad práctica. En concreto, se describirá la propiedad de unicidad [2], y su consecuencia, conocida en química analítica como propiedad de 'segundo orden'. Además, se presentarán otras alternativas (PARAFAC2, Tucker3) para aquellos problemas cuyas características hacen que el modelo PARAFAC sea inconsistente.

Se analizan varios casos en distintos escenarios analíticos: i) Determinar ciprofloxacina en orina, sin pretratamiento de la muestra antes de su determinación por fluorescencia molecular de excitación emisión. ii) Cuantificar pesticidas, que están sujetos a normativa legal; estas normativas obligan a la identificación inequívoca y a la evaluación de los riesgos de cometer falsas no-conformidades y falsas conformidades cuando se utilizan técnicas cromatográficas (CG-MS) [3]. iii) Predecir el tiempo de almacenamiento de un marisco a partir de datos procedentes de una nariz electrónica que proporciona señales inespecíficas. iv) Describir un proceso temporal (maduración de la uva de la DOC Rioja) para decidir el tiempo óptimo de vendimia.

El uso de señales fluorescentes junto con un modelo PARAFAC permite recuperar la especificidad necesaria para diseñar un procedimiento analítico rápido y barato que hace posible la cuantificación de ciprofloxacina en orina a pesar de la fluorescencia nativa de la propia matriz. Los desplazamientos en los tiempos de retención en cromatografía son en ocasiones inevitables, lo que obliga a utilizar modelos PARAFAC2 que asumen desplazamientos en uno de los modos o vías [4]. Mientras que para predecir el tiempo de almacenamiento ha sido necesario considerar que falla la trilinealidad de los datos lo que sugiere un modelo Tucker3.

Referencias

- [1] Kruskal, J.B. *Rank decomposition and uniqueness for 3-way and N-way arrays*. In: Coppi R, Bolasco S (eds.) *Multiway Data Analysis* (1989), Elsevier, Amsterdam.
- [2] Booksh, K.S., Kowalski, B.R. (1994). *Anal. Chem.* 66, 782A-791A.
- [3] Document N° SANCO/12495/2011. *Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed*, EU, Brussels.
- [4] Herrero, A., Reguera, C., Ortiz, M.C., Sarabia, L.A. (2014). *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 133, 92-108.

Agradecimiento

Se agradece la financiación del MINECO al proyecto CTQ2014-53157-R

Técnicas basadas en plasmas aplicadas a la caracterización de aerosoles atmosféricos

Patricia Smichowski

Comisión Nacional de Energía Atómica. CONICET. Argentina.

e-mail: smichows@cnea.gov.ar; Patricia.Smichowski@gmail.com

Se presenta un panorama de la investigación realizada por nuestro grupo durante la última década sobre la determinación de metales, metaloides, iones y especies metálicas en aerosoles atmosféricos y matrices relacionadas usando diferentes técnicas basadas en plasmas.

Los estudios sobre la calidad de aire en la ciudad de Buenos Aires son escasos y fragmentados y nuestro objetivo fue, y es, contribuir a clarificar algunos temas claves relacionados con los niveles de elementos geológicos, tóxicos y potencialmente tóxicos. Nuestros resultados fueron comparados con los de otras ciudades de América Latina como San Pable, México y Santiago de Chile. En este contexto, se llevaron a cabo una serie de estudios desde 2004 utilizando distintas estrategias de muestreo, tratamiento de las muestras y técnicas analíticas basadas en plasmas como ICP OES, Q-ICP-MS y HR-ICP-MS. También los estudios incluyeron otras técnicas como HG-AAS, AFS, SEM, EDS, etc.

En los últimos años, estudiamos los niveles de elementos relacionados con el tránsito vehicular en la atmósfera urbana. Hemos contribuido con los primeros datos para una ciudad de América Latina sobre el contenido de Pt y Rh (emitido por los vehículos equipados con convertidores catalíticos). Otro elemento de permanente interés es el Sb (originado por el desgaste de las pastillas de freno) y varios estudios incluyeron además la caracterización elemental del polvo de la calle. También hemos estudiado la especiación de Sb utilizando el acoplamiento HPLC-ICP-MS para identificar especies inorgánicas en material particulado. Otros elementos estudiados en profundidad son Ag, Hg y Pb.

En todos nuestros estudios se han aplicado varias técnicas estadísticas multivariadas para obtener información sobre la distribución espacial y la variabilidad temporal de los niveles de metales como así también la identificación de las potenciales fuentes de emisión. Se han realizado varios trabajos en cooperación con investigadores de Brasil, Chile, España, Italia y Japón.



Conferencias Semiplenarias

Multiplataforma analítica para la caracterización integral de medicamentos de mala calidad

María Julia Culzoni

Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral. Argentina.

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

La prevalencia de medicamentos falsos es una problemática de gran magnitud a nivel mundial, que pone en riesgo la salud de pacientes con enfermedades serias que reciben drogas de mala calidad en lugar de las adecuadas para el tratamiento de sus enfermedades. Los medicamentos falsos pueden no contener el principio activo, o contener principios activos incorrectos o compuestos tóxicos. Los medicamentos de mala calidad se clasifican, además, en degradados y subestándares. Los medicamentos degradados surgen de las malas condiciones de almacenamiento, mientras que los subestándares son fabricados por empresas legítimas que no cumplen con los estándares de calidad. En consecuencia, la evaluación de la prevalencia de estos medicamentos es esencial para asegurar el bienestar de los pacientes y colaborar con las autoridades pertinentes brindando información útil sobre su calidad y origen.

En esta presentación se abordarán las diferentes estrategias analíticas que, acopladas, dan lugar a una plataforma eficiente para caracterizar de manera integral medicamentos de mala calidad. Entre las técnicas involucradas se destacan cromatografía líquida de ultra alto rendimiento y espectrometría de movilidad iónica acopladas a espectrometría de masas, espectrometría de masas ambiente, difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear.

Desarrollo y aplicación de nuevos materiales monolíticos para técnicas de separación miniaturizadas

José Manuel Herrero Martínez

Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia. España

e-mail: jmherrer@uv.es

En la última década, las fases estacionarias monolíticas han recibido una enorme atención, aplicándose en el ámbito de las ciencias separativas, especialmente en el pretratamiento de muestras a microescala y en técnicas cromatográficas miniaturizadas [1]. Entre algunas de sus ventajas destacan su rápida y sencilla preparación, su elevada permeabilidad, su alta estabilidad química y su amplia variedad en funcionalización química, especialmente para aquellas basadas en polímeros orgánicos. Sin embargo, estas fases estacionarias presentan áreas superficiales bajas debido a la ausencia de una estructura mesoporosa adecuada, conduciendo a una débil retención en la separación de solutos de tamaño pequeño. Gracias al desarrollo de materiales nanoestructurados y a sus ventajas (elevada relación superficie/volumen, diversidad en propiedades ópticas, eléctricas, térmicas, afinidad por ciertos grupos funcionales, etc), y su incorporación a los soportes monolíticos, ello ha dado lugar a una nueva generación de materiales, denominados monolitos híbridos. Estos materiales se preparan habitualmente mediante la incorporación de nanopartículas durante el proceso de polimerización del esqueleto monolítico (“*embedding approach*”) o por post-modificación química de la superficie globular del monolito (“*attachment approach*”). En la presente comunicación, se mostrarán diversos tipos de monolitos híbridos destinados a obtener fases estacionarias con mayores áreas superficiales y propiedades cromatográficas mejoradas [2-4]. Para ello, se han utilizado distintos materiales nanoestructurados (nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas y magnéticas), y las fases monolíticas híbridas resultantes se han aplicado con éxito a la separación de diferentes tipos de analitos (alquil bencenos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos quirales, proteínas, pesticidas, etc.).

Referencias

- [1] Svec, F (2015). *Anal. Chem.* 87, 250-273.
- [2] Navarro-Pascual-Ahuir, M (2013). *Electrophoresis*, 34, 925-934.
- [3] Navarro-Pascual-Ahuir, M (2014). *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 6329-6336.
- [4] Carrasco-Correa, E.J (2015). *J. Chromatogr. A* 1385, 77-84.



Microfluidic chips coupled to nanomaterial-based electrochemical detection

Alberto Escarpa

Department of Analytical Chemistry, Physical Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Biology, Environmental Sciences and Chemistry, University of Alcalá. Spain

e-mail: alberto.escarpa@uah.es

Microfluidic chips (MC) require short time analysis and extremely low biological sample quantities in order to perform an analysis. Electrochemical detection coupled to MC is a valuable detection mode that provides inherent sensitivity, permits miniaturization, and is highly compatible with micro and nanotechnologies.

As an important block in nanotechnology, nanomaterials (NMs) are structures offering a high surface and they can easily be designed and fabricated with tunable electronic properties and controlled functionality. Relevant examples include carbon nanotubes (CNTs), graphene and metallic nanowires (MNWs).

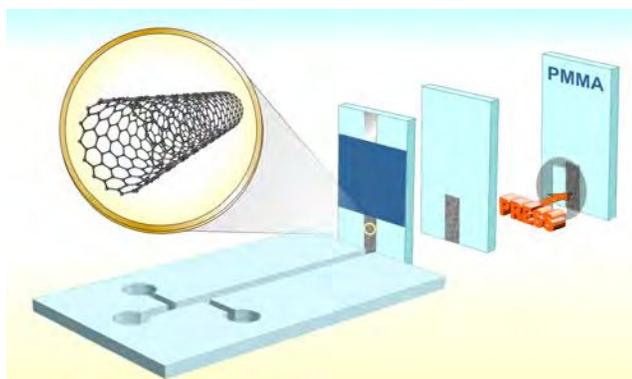
When NMs are used as electrochemical detectors in MC, these NMs can significantly improve microfluidic analytical performance. The scale of nanomaterials is highly compatible with the MC scale, providing high currents in the measurement due to their large surface areas of NMs, thereby enabling large-scale redox conversion, which increases the analytical selectivity and sensitivity as well as the resistance to passivation of NMs yielding very good reproducibility.

Because of the extremely low sample volumes introduced into MCs, sensitivity is often low and represents the main drawback of these systems, however, this sensitivity can be enhanced by exploiting the surface characteristics of these nanomaterials, becoming, consequently, the MC-NMs coupling very pertinent for a novel generation of MC.

In this communication, towards selected analytical applications in food and clinical areas, the analytical potency of CNTs, graphene and MNWs for electrochemical sensing on MCs will be addressed.

References

- [1] A.G. Crevillén, M. Ávila; M. Pumera, M. C. González, A. Escarpa, *Anal. Chem.* 79 (2007) 7408
- [2] A.G. Crevillén, M. Pumera, M.C. González, A. Escarpa, *Lab Chip* 9 (2009) 346
- [3] D. Vilela, J. Garoz, A. Colina, M. C. González, A. Escarpa, *Anal. Chem.* 84 (2012) 10838
- [4] D. Vilela, A. Ansón-Casaos, M.T. Martínez, M.C. González, A. Escarpa, *Lab Chip* 12 (2012) 2006
- [5] M.García, J. R. Alonso-Fernández, A. Escarpa, *Anal. Chem.* 85 (2013) 9116
- [6] P. Batalla, A. Martín, M.A. López, M.C. González, A. Escarpa, *Anal. Chem.* 87 (2015) 5074–5078



Aplicaciones analíticas de medios organizados con tensoactivos asociados a detección fluorescente

Liliana Fernández

Instituto de Química de San Luis, CONICET. Universidad Nacional de San Luis. Argentina

e-mail: lfernand@unsl.edu.ar

El empleo de “medios organizados u ordenados con tensoactivos” se ha convertido en una estrategia muy útil para el desarrollo de nuevas metodologías de análisis aplicadas a compuestos de naturaleza diversa en muestras de interés bioquímico, farmacéutico, alimenticio y ambiental. La utilidad de estos medios organizados radica en su capacidad para modificar/alterar favorablemente el microambiente molecular mediante la estabilización de los estados electrónicos excitados lo que permite minimizar los procesos de desactivación no radiantes favoreciendo la emisión luminiscente.

La posibilidad de asociar estos medios micelares con detección luminiscente ha facilitado el desarrollo de métodos de análisis selectivos y de elevada sensibilidad, viéndose reflejado este hecho en el gran número de investigaciones dirigidas en este campo.

Por otro lado, estos medios organizados con tensoactivos han sido aplicados para la determinación de analitos inorgánicos, lográndose importantes mejoras en la intensidad fluorescente de éstos bajo la forma de complejos metálicos.

Se presentarán los resultados obtenidos por nuestro grupo de Investigación que incluyen estrategias de preconcentración por punto nube (*cloud point extraction*), formación de una fase coacervada en discontinuo o en línea mediante el empleo de tensoactivos naturales y sintéticos asociados a detección fluorescente y su aplicación al análisis de compuestos orgánicos e inorgánicos, generando herramientas automatizadas amigables con el ambiente.

Recent Developments and Trends of Sample Preparation for Trace Elements Determination

Érico Marlon de Moraes Flores

Universidade Federal de Santa Maria, Chemistry Department, Santa Maria, RS, Brazil

e-mail: ericommf@gmail.com

Nowadays, with few exceptions, most of equipments used in atomic spectrometry require a previous step for sample digestion that is generally necessary for a convenient analysis. However, classical methods for sample digestion and further determination by atomic spectrometry involve the use of a relatively high volume of concentrated reagents (inorganic acids in case of further metals determination) and a relatively long time for digestion. The use of concentrated reagents may require a dilution step of digests before analytes determination that could negatively affect the limits of detection. Moreover, the digestion efficiency of some systems presents some limitations for many matrices. In this sense, even using methods based on microwave-assisted closed vessels some drawbacks can occur and incompleteness of digestion is frequently reported. Nowadays, there is a trend for the development of methods requiring lower reagent consumption, less analytical steps and lower waste generation combined with high efficiency of digestion. In addition, it is important obtaining digests that are suitable for determination techniques avoiding excessive dilution or higher blank levels. On this aspect, the main trends for sample preparation for a variety of matrices will be presented in this lecture for further metals and also non-metals determination by atomic spectrometry. The use of diluted solutions using oxygen pressurized systems with or without UV radiation, use of combustion systems, etc, will be covered and the main aspects of sample preparation for the determination of metals and halogens will be discussed. Recent applications will be presented showing the advantages of methods using diluted reagents (microwave-induced combustion, UV digestion, etc) for metals and non-metals determination using ICP-MS and ICP-OES.

Acknowledgements

CNPq, INCT-Bioanalítica, FAPERGS, LAQIA-UFSM

Diseño de interfaces biomoleculares empleando nanomateriales para la detección de interacciones Carbohidratos-Lectinas. Aplicaciones en el desarrollo de glicobiosensores ópticos y electroquímicos

Nancy Ferreyra

INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

e-mail: ferreyra@fcq.unc.edu.ar

Los glicanos son cadenas de hidratos de carbono libres o unidas a proteínas o lípidos que presentan una amplia gama de funciones biológicas importantes como reconocimiento y adhesión bacteriana y viral, comunicación célula-célula, metástasis de células tumorales, inflamación y respuesta inmunológica, entre otras [1]. Debido a la importancia de estos procesos, se requiere el desarrollo de métodos efectivos, sensibles, rápidos y simples para su estudio. Las lectinas son proteínas que reconocen selectivamente glicanos, esta característica las convierte en un instrumento fundamental para diseñar biosensores para cuantificar biomarcadores glicosilados [2].

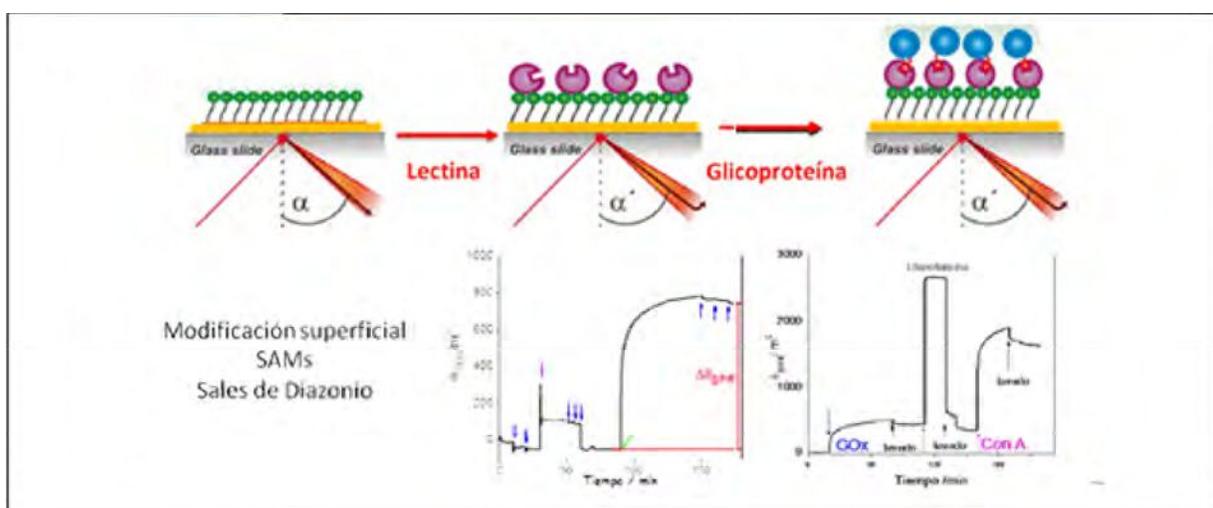
Los nanomateriales, por sus propiedades intrínsecas y su elevada relación superficie-volumen, proporcionan una excelente plataforma para el estudio de interacciones hidratos de carbono-proteínas emulando las interacciones multivalentes que permiten mejorar la sensibilidad de estos sistemas [3].

En esta conferencia invitada 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. 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.

Se presentarán diferentes metodologías de funcionalización de nanotubos de carbono para la incorporación de hidratos de carbono y lectinas y su aplicación en la modificación de materiales electródicos para obtener glicobiosensores electroquímicos.

Referencias

- [1] Wang Y.; Qu K.; Tang L.; Li Z., Moore E., Zeng X., Liu Y., Li J., (2014). Trends in Anal. Chem. 58, 54.
 [2] Tkac J., Bertok T., Nahalka J., Gemeiner P. Perspectives in Glycomics and Lectin Engineering in Lectins: Methods and Protocols (2014) vol. 1200. DOI 10.1007/978-1-4939-1292-6-37.
 [3] Devi R. V., Doble M., Verma R. S. (2015) Biosensors and Bioelectronics 68, 688.



Análisis Quimiométrico de Clasificación. Aplicaciones al Estudio de Muestras de Interés Agroalimentario

José Camiña

Universidad Nacional de La Pampa. Argentina

e-mail: jcaminia@gmail.com

La certificación de un producto -en términos de autenticidad- se traduce en una demanda respecto a la calidad de un producto, cuyo valor depende en gran medida de alguna cualidad que lo distingue de otros productos similares. Dentro de los sistemas agroalimentarios, esta situación es crítica para definir las propiedades que hacen único a un producto, las cuales pueden estar vinculadas a aspectos geográficos, botánicos, biológicos, etc., que definen el precio final del mismo.

Desde siempre, los métodos de análisis instrumental han sido herramientas de gran utilidad para la detección de eventuales fraudes, pero no siempre han sido en sí misma la solución, ya que la definición de autenticidad, por involucrar un sinnúmero de propiedades, requiere muchas veces de un análisis posterior de los resultados suministrados por el instrumento. Es aquí donde la quimiometría ha jugado un papel preponderante en el análisis de calidad en términos de autenticidad, ya que por general es necesario el análisis de sistemas de multivariantes procedentes de la instrumentación analítica, cuyo objetivo es intentar hallar una identidad única del producto, aspecto más conocido como *huella dactilar* o *fingerprint*. En virtud de ello, aquí se expondrán algunas de las contribuciones más relevantes vinculadas al uso de herramientas quimiométricas de clasificación aplicadas al estudio de diversas muestras de origen agroalimentario, con el propósito de evaluar aspectos vinculados a la calidad y/o autenticidad de las mismas.

An overview on the novel flow technique stirring-assisted Lab-In-Syringe: Applications and Potential for Automation of Sample Pretreatment and Analysis

Burkhard Horstkotte

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy in Hradec Králové, Charles University. Czech Republic

e-mail: Horstkob@faf.cuni.cz

Analytical flow techniques (FT) comprise different methodologies of sample treatment in flow in a tubing manifold and, unlike chromatography, without gradual separation. They are powerful tools for miniaturization and improvement of the repeatability of analytical procedures, mainly classical ones.

Sequential injection analysis (SIA) [1] is nowadays an established FT based on a universal analyzer, with the basic components being a selection valve and a syringe pump. Manual system re-configuration is usually not required thanks to computer-controlled choice of the operation parameters timing, mixing patterns, and used volumes of sample and reagents. While the technique is appreciated for its prominent features - simplicity of instrumentation, versatility of operation, and robustness - two further flow techniques arose from technique being Lab-on-Valve (2000) and Lab-In-Syringe (2012).

The Lab-On-Valve (LOV) technique [2] can be considered as an ideal and highly versatile approach to automate and miniaturize solid phase extraction procedures in a Sequential Injection Analysis (SIA) system. It is based on an optimized manifold configuration to handle sorbent beads as a renewable sorbent.

The Lab-In-Syringe (LIS) technique [3] can be then considered as a counterpart or a complement tool to automate liquid phase micro-extraction procedures. As for LOV, the analyzer follows the one design of SIA but the analytical procedure is carried out not in a modified valve stator manifold but inside the syringe itself. The syringe is used simultaneously for liquid handling and measuring, acts both as sealed yet size-adaptable mixing and reaction chamber and pump, and can be even employed as detection cell.

The use of a magnetic stirrer inside the syringe [4] is a key-feature since homogeneous and, more importantly, reproducible mixing of all solutions is achieved within seconds, independently from the solutions' viscosities and volumes. Automation of multi-step procedures is straightforward since the syringe pump presents a size-adaptable mixing chamber so that further reagents can be added. The kinetic energy from the magnetic stirring bar further enables automation of stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of the reaction product inside the syringe.

In this sense, automation of operations, which are difficult to accomplish in SIA or LOV, is simple. Direct transfer of standard protocols to LIS can be done by proportional decrease of all volumes. Recently, the usefulness for the automation of head-space single-drop micro-extraction was reported further [5].

In this presentation, a detailed synopsis of the operation, selected applications, and a brief outlook and discussion about the potential of the Lab-In-Syringe technique will be given.

References

- [1] Růžička, J., Marshall, G.D. *Anal. Chim. Acta* 237 (1990) 329.
- [2] Růžička, J. *Analyst* 125 (2000) 1053.
- [3] Maya, F., Estela, J.M., Cerdà, V. *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 1383.
- [4] Horstkotte, B., Suarez, R., Solich, P., Cerda, V. *Anal. Chim. Acta* 788 (2013) 52.
- [5] Šrámková, I., Horstkotte, B., Solich, P., Sklenářová, H. *Anal. Chim. Acta* 828 (2014) 53.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the bilateral cooperation between Argentina and the Czech Republic, project no. 7AMB14AR029 (ARC/13/09) and is co-financed by the European Social Fund and the state budget of the Czech Republic, project no. CZ.1.07/2.3.00/20.0235 (TEAB).

Desarrollo de inmunosensores electroquímicos en la detección de compuestos de interés para la salud humana y animal. Nuevos desafíos.

Patricia G. Molina

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto, Agencia Postal N° 3. (5800) Río Cuarto. Argentina

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

En los últimos años, los inmunosensores han cobrado relevancia. Estos son dispositivos que combinan la especificidad de un componente biológico (anticuerpo) con un transductor conveniente (potenciométrico, voltamperométrico o amperométrico). Además pueden proveer gran selectividad con altos niveles de sensibilidad en muestras no tratadas y métodos eficientes para el reconocimiento y amplificación de la señal analítica.

Los inmunosensores abren una excelente oportunidad para el desarrollo de técnicas de análisis de productos biomédicos, ambientales, y/o alimentarios. El desarrollo de una técnica electroanalítica que los utilice se muestra como una alternativa viable a las técnicas de análisis más empleadas en la actualidad, ya que son rápidas, sensibles, selectivas y económicas.

Existen distintas formas empleadas en la construcción de inmunosensores, en las cuales se preconcentran los reactivos en el detector (electrodo, material conductor, etc.) o en otro material, como pueden ser, por ejemplo: partículas magnéticas o columnas de inmunoafinidad, para luego ser detectados. Debido a que el cambio fisicoquímico inducido por la unión antígeno-anticuerpo no genera una señal detectable electroquímicamente se requiere proceder al marcado del antígeno o anticuerpo con alguna molécula, tal como una enzima o algún sustrato electroactivo.

En el presente trabajo se discuten diferentes formatos de inmunosensores desarrollados para la detección de hormonas esteroides utilizando distintas plataformas de anclaje del anticuerpo. Se discuten también desafíos futuros para diferentes formas del marcado del antígeno, usando por ejemplo vesículas con sustratos electroactivos incorporados a los fines de amplificar la señal analítica.

Ultrasonido y Microondas: Energías Alternativas en Procesos Químicos

Claudia Elizabeth Domini

Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur-INQUISUR-UNS-CONICET. Argentina

e-mail: cdomini@criba.edu.ar

En las últimas décadas, se ha observado en la bibliografía, que las técnicas de ultrasonido (US) y microondas (MW) pueden tener un rol fundamental en la etapa del tratamiento de muestras en Química Analítica y una interesante aplicación en la síntesis de numerosos compuestos, en forma amigable con el ambiente [1]. El calentamiento por microondas y las ondas ultrasónicas se encuentran entre las herramientas más valiosas, simples, y de bajo costo, en química aplicada [2].

En los procesos químicos asistidos por MW y/o US se proveen condiciones de reacción excepcionales que no pueden lograrse mediante métodos convencionales. El aumento de la velocidad de reacción, tanto sea de extracción, digestión o síntesis, se debe principalmente a la combinación de los efectos térmico y cinético. En consecuencia, se suelen obtener menores tiempos de reacción y mayores porcentajes de rendimiento o recuperación del producto, en comparación con el método de calentamiento tradicional, logrando un mayor ahorro de energía [3].

En esta exposición se presentará una visión actual de las técnicas mencionadas anteriormente, con ejemplos específicos de este campo en constante desarrollo.

Referencias

- [1] Cravotto, G., Cintas, P. *Microwaves in Organic Synthesis*, Third Edition. 2012, Wiley-VCH Verlag
- [2] Lavilla, I., Romero, V., Costas, I., Bendicho, C.. (2014). *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 61, 1–10
- [3] Cortada, C., Vidal, L., Canals, A. (2011). *Talanta*, 85, 2546–2552



Orales



Sección Espectroscopía Analítica

Cromatografía líquida de alta eficiencia con detección dual UV-fluorescente acoplada a calibración multivariada para la determinación de hormonas sexuales en muestras ambientales

*Pérez, R. L.; Escandar, G. M.**

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario - Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Suipacha 531, Rosario (S2002LRK), Argentina

*e-mail: escandar@iquir-conicet.gov.ar

Las hormonas sexuales, tanto naturales como sintéticas, se introducen al ambiente a través de diversas fuentes siendo una de las más importantes las aguas residuales domésticas [1]. Estos compuestos, reconocidos como disruptores endócrinos, interfieren con el sistema endócrino de los organismos vivos produciendo efectos adversos tales como problemas reproductivos, neurológicos e incluso cáncer.

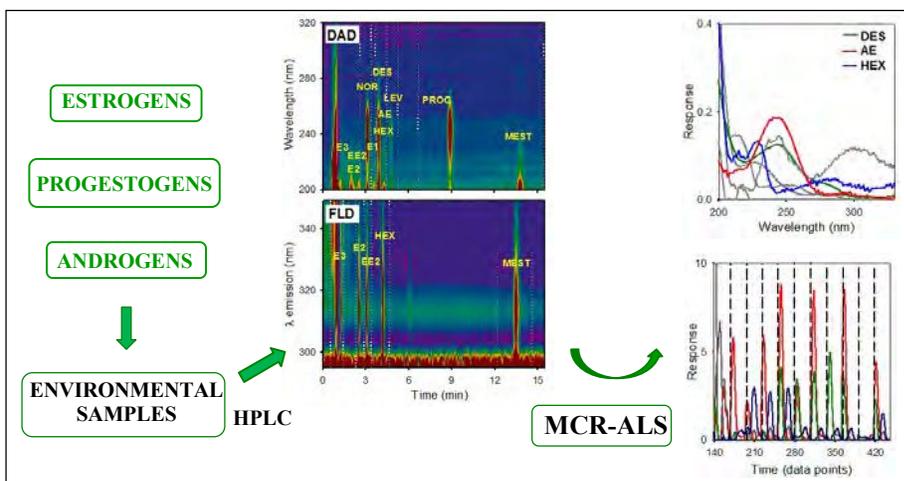
Como parte de un proyecto dedicado al desarrollo de métodos compatibles con los principios de la química analítica verde [2], se desarrolló una estrategia innovadora que involucró datos de segundo orden obtenidos por medio de cromatografía líquida en modo isocrático con detección dual (absorbancia y fluorescencia) para la determinación simultánea de once hormonas sexuales: siete estrógenos naturales y sintéticos (estradiol, estriol, etinilestradiol, estrona, hexestrol y dietilstilbestrol), tres progestágenos (norestisterona, levonorgestrel y progesterona) y un andrógeno (androstenediona) en diferentes muestras de aguas y sedimentos.

De esta manera, la cromatografía permitió la resolución total o parcial de las bandas cromatográficas de un gran número de compuestos, la doble detección posibilitó la selección de la señal apropiada para cada analito, y la calibración de segundo orden facilitó la resolución matemática de bandas cromatográficas parcial o totalmente solapadas, así como la cuantificación de los analitos en presencia de interferentes (ventaja de segundo orden). Como resultado, se logró una marcada disminución en el consumo de solventes orgánicos tanto en los procedimientos de limpieza y extracción como en la separación cromatográfica, acortando los tiempos de elución y empleando únicamente un procedimiento sencillo de extracción en fase sólida (EFS) en membranas de C18.

El algoritmo quimiométrico de segundo orden utilizado para procesar los datos (MCR-ALS, resolución multivariada de curvas acoplada a cuadrados mínimos alternantes), permitió lograr una excelente selectividad a través de la determinación de los analitos en muestras complejas tales como aguas naturales y sedimentos. Se obtuvieron límites de detección (LODs) entre 6 y 24 ng L⁻¹ para las muestras de aguas y entre 0.1 y 0.9 ng g⁻¹ en sedimentos.

Referencias

- [1] Streck, G.; (2008). *TrAC Trend. Anal. Chem.*, 28, 635-652.
[2] Armenta, S.; Garrigues, S.; de la Guardia, M.; (2008). *TrAC Trend. Anal. Chem.*, 27, 497-511.



Redes neuronales artificiales aplicadas al diseño experimental para modelar sistemas complejos: una herramienta para mejorar la performance de sistemas de TS-FF-AAS

Morzan E¹, Stripeikis J², Goicoechea H³, Tudino M^{1*}

1. Laboratorio de Análisis de Trazas. INQUIMAE, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.
2. Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Buenos Aires Av Eduardo Madero 399 C1106, Buenos Aires, Argentina
3. Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, C.C. 242, S3000ZAA Santa Fe, Argentina.

*e-mail: tudino@qi.fcen.uba.ar

En los últimos años los sistemas de generación térmica de aerosol sobre horno montado en llama (TS-FF-AAS) han sido ampliamente utilizados para la determinación de varios metales pesados (Cd, Cu, Mn, Zn, Pb, entre otros) en diversas matrices debido a que mejora las cifras de mérito alcanzadas por el análisis [1]. Sin embargo, la gran limitación de la metodología de TS-FF-AAS es la baja temperatura en el seno de la celda de atomización, lo que impide que elementos proclives a formar compuestos refractarios se atomicen eficientemente. Un ejemplo de ello es el Mg, que forma hidroxio-oxo compuestos relativamente estables a las temperaturas de funcionamiento del TS-FF-AAS. En este trabajo se mostrará una manera de ampliar la cantidad de analitos que pueden ser valorados por esta metodología utilizando magnesio como caso testigo.

Una de las alternativas para extender la aplicabilidad de esta metodología, consiste en utilizar solventes orgánicos solubles en agua como sustancias transportadoras ya que permitirían mitigar el enfriamiento de la celda de atomización debido a que su energía de vaporización es menor que la del agua. Estos solventes generan un entorno rédox más adecuado para el magnesio al reducir la concentración de oxígeno y con ello, la producción de compuestos oxigenados. Al mismo tiempo, el uso de solventes orgánicos promueve la reducción del tamaño de gota, como se demostró en varias citas de la literatura [2].

En el presente trabajo se ha empleado un método de optimización multivariado que permite predecir la respuesta del magnesio a distintos caudales de solución “carrier”, diferentes proporciones de alcoholes (metanol, etanol e isopropanol) en la mezcla con agua y diferentes estequiometrías de llama. Para esto, se presenta un diseño experimental en el que el espacio muestral se subdividió en ocho secciones idénticas sobre las que se aplicó un diseño de Box-Behnken. Luego, se ha trabajado con un método predictivo que permitiera construir un modelo empírico. Para ello, se comparó un método de predicción simple tal como el método de ajuste con funciones polinómicas con el de redes neuronales del tipo “back-propagation” y se demuestra la mayor habilidad del último. El poder predictivo del modelado se utilizó no sólo para optimizar la señal, sino también para analizar algunos aspectos fisicoquímicos relacionados con la determinación de magnesio que aportarían evidencia sobre el mecanismo a través del cual se produce el vapor atómico.

Referencias

- [1] M. Almeida Bezerra, V. Azevedo Lemos, J. Simone Garcia, D. Gonçalves da Silva, A. Souza Araújo, M. A. Z. Arruda, Thermospray generation directly into a flame furnace: An alternative to improve the detection power in atomic absorption spectrometry, *Talanta* 82 (2010) 437–443.
- [2] M.L. Brancalion, E. Sabadini, M.A.Z. Arruda, Description of the thermospray formed at low flow rate in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry based on high-speed images, *Anal. Chem.* 79 (2007) 6527–6533.

In-line single-phase extraction for direct determination of total iron in oils using CdTe quantum dots and a flow-batch system

Lima, M.B.^{1*}; Andrade, S.I.E.²; Barreto, I.S.³; Araújo, M.C.U.²

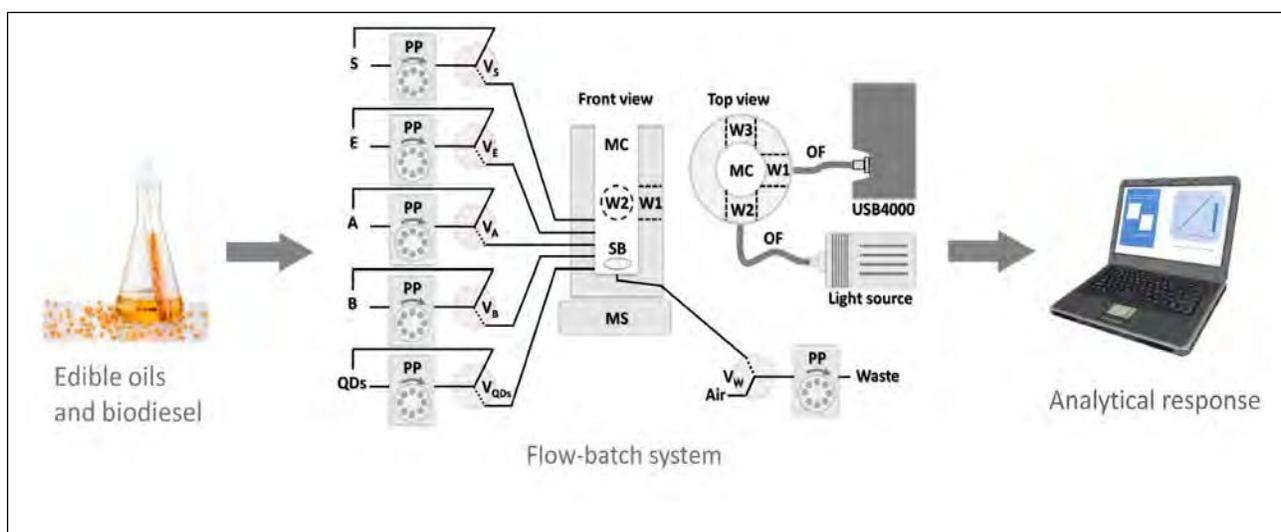
1. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada, Pernambuco, Brasil.
2. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil.
3. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, Monteiro, Paraíba, Brasil.

*e-mail: marcelo.batista@uast.ufrpe.br

In this work, a novel method for direct determination of total iron in viscous samples (edible oils and biodiesel) is presented. Considering sensitivity and selectivity, the proposed method used in-line single-phase extraction and CdTe quantum dots (QDs). The method was automated, employing a flow-batch system. The in-line single-phase iron extraction consisted in the addition of a mixture of ethanol/chloroform (75:25, v/v) to dissolve the oil samples, followed by addition of an acid solution, HNO₃/HCl (3:1, v/v) to make the iron available. The analytical method was based on iron's capacity to establish surface interactions with CdTe QDs that result in a quenching of their fluorescent intensity proportional to the iron concentration. Various factors that may influence the fluorescence quenching of the iron, such as pH, sample volume, amount of the organic mixture, and acid solution concentration were studied. The maximum reproducibility of this fluorescence quenching occurred at pH 7.5. Phosphate buffered saline (PBS) 0.01 mol L⁻¹ was added before the reaction. Method validation and application to real samples showed that the analytical features of the developed method were quite satisfactory in terms of linearity ($r^2 = 0.997$), limit of detection ($0.1 \mu\text{g g}^{-1}$), precision (RSD < 1.6 %), and accuracy (recovery = 95.5 – 104.3 % range), when compared to others works in the literature. The proposed automatic method presented suitable robustness, a high sampling rate (79 h^{-1}), and reduced chemical consumption.

References

- [1] Shishov A.Y., et al. (2015). *Talanta* 135, 133-137.
- [2] Costas-Mora I., et al. (2014). *Trends Anal. Chem.* 57, 64-72.
- [3] Lima M.B., et al. (2014). *Food Anal. Meth.* 18, 1-6.
- [4] Rodrigues S.S.M., et al. (2014). *Fuel* 117, 520-527.



Comparación de dos nanomateriales como sustratos para la preconcentración de Sb y determinación por FI-HG-AAS

Londonio, A.^{1,2}; Parodi, B.^{1,3}, Smichowski, P.^{2,4*}

1. Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA), Universidad de San Martín, Campus Miguelete, Martín de Irigoyen 3100, 1650-San Martín, Buenos Aires, Argentina.
2. Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia Química, Av. Gral Paz 1499, B1650KNA-San Martín, Buenos Aires, Argentina.
3. Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica, Av. General Paz 5445, B1650KNA-San Martín, Buenos Aires, Argentina.
4. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Av. Rivadavia 1917, C1033AAJ-Buenos Aires, Argentina.

* e-mail: smichows@cnea.gov.ar; Patricia.Smichowski@gmail.com

El antimonio es un contaminante ambiental que a pesar de su toxicidad ha sido menos estudiado que el arsénico. Es utilizado en diversas industrias, incluyendo la automotriz (como componente de las pastillas de freno) y por este motivo es uno de los llamados Elementos Relacionados con el Tráfico. Por este motivo puede utilizarse como marcador de la polución urbana [1].

Se desarrolló un método de preconcentración y determinación de Sb en aguas naturales utilizando un sistema en línea de extracción en fase sólida acoplado a espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (FI-HG-AAS). Se compararon dos sustratos como relleno de la microcolumna del sistema de preconcentración: nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con *L*-prolina (pro-CNT) y un nuevo sustrato como los carbonos nanoporosos (NPC) de tamaño de partícula controlado [2].

Se estudió el efecto de parámetros físicos y químicos para el sistema con cada uno de los sustratos estudiados: caudal de carga y medio de preparación de la muestra (buffers acetato, oxalato, citrato, ftalato, tartrato, a diferentes pHs y concentraciones) y tipo y concentración de eluyentes (HCl, HNO₃, solución de *L*-cis, ácido cítrico). En todos los casos se realizó un paso previo de reducción para convertir las especies de Sb a Sb(III) con KI y ácido ascórbico para la posterior generación de SbH₃. Se además estudió el efecto de iones potencialmente interferentes en la determinación de Sb por HG-AAS.

En términos de sensibilidad (LOD y factor de preconcentración) ambos sustratos dieron resultados similares. En cuanto a selectividad (interferentes) y precisión (RSD) el sustrato pro-CNT resultó mejor que NPC en las condiciones optimizadas: buffer ftalato, eluyente HCl. Para evaluar la exactitud del método con CNTs y NPC se analizó un material de referencia (NIST 1643e, elementos traza en agua) obteniendo resultados acordes con el valor certificado.

Referencias

- [1] Smichowski, P. (2008). *Talanta*, 75, 2-14.
- [2] Torad, N.; Hu, M.; Kamachi, Y.; Takai, K.; Imura, M.; Naito, M.; Yamauchi, Y. (2013). *Chem. Commun.*, 49, 2521-2523.

Sensor bioanalítico fluorescente para la cuantificación de anticuerpos IgG anti-*Toxocara canis* en muestras de suero humano

Medawar-Aguilar, V.; Pereira, S.; Moreira, C.; Fernández Baldo, M.; Raba, J.; Messina, G.*

INQUISAL, Departamento de Química, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, San Luis, Argentina.

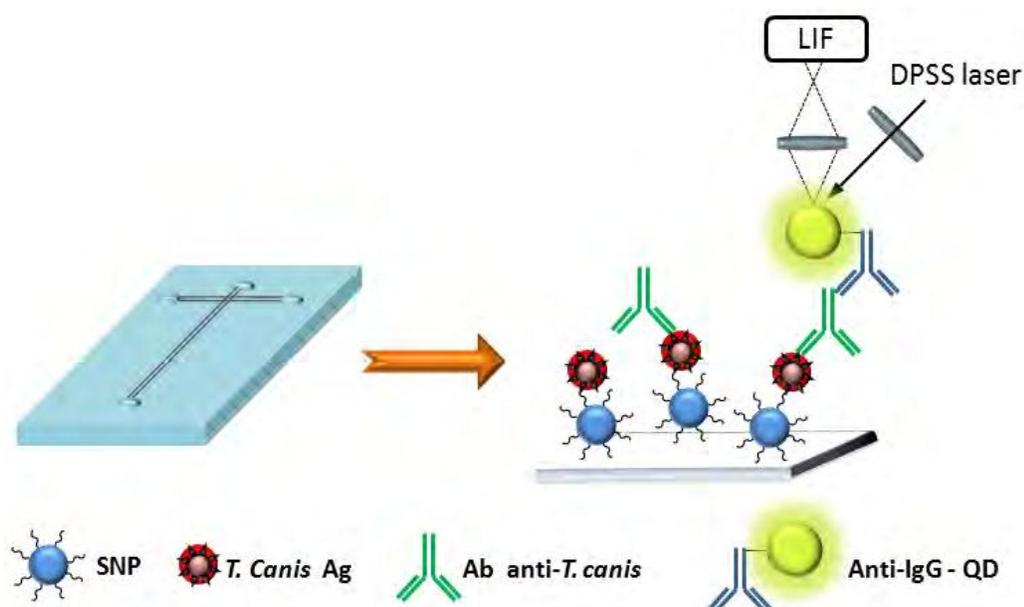
*e-mail: messina@unsl.edu.ar

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un inmunosensor microfluídico para la determinación cuantitativa de anticuerpos IgG anti *Toxocara canis*, agente causal de Toxocariasis (o larva migrans visceral) [1]. Esta enfermedad es causada por la ingesta accidental de huevos infectantes que eclosionan en la primera porción del intestino [2]. Las larvas penetran la mucosa llegando al hígado por circulación portal y al pulmón por el sistema venoso. Posteriormente, los estadios juveniles se distribuyen en todo el organismo. La Toxocariasis puede producir de una sintomatología leve hasta manifestaciones muy graves, a veces mortales [2]. La posibilidad de realizar un diagnóstico temprano es de gran relevancia, permitiendo el manejo y tratamiento adecuado de los pacientes que la padecen.

La detección de anticuerpos fue llevada a cabo mediante un inmunoensayo no competitivo, en el cual los antígenos de *T. canis* fueron covalentemente inmovilizados sobre partículas de sílice modificadas con grupos amino. Los anticuerpos presentes en las muestras de suero reaccionaron inmunológicamente con los antígenos inmovilizados y posteriormente son cuantificados utilizando un segundo anticuerpo marcado con Quantum dots de seleniuro de cadmio recubiertos con sulfuro de zinc [3]. La fluorescencia relativa obtenida del inmunocomplejo generado fue directamente proporcional a la concentración de anticuerpos de tipo IgG presentes en las muestras de suero. El tiempo total del ensayo fue de 25 minutos, habiendo realizado la detección por LIF en menos de 1 minuto. Los límites de detección calculados para la metodología propuesta y el procedimiento de ELISA fueron de 0,15 y 2,1 UmL⁻¹ respectivamente y los coeficientes de variación intra e inter ensayo fueron menores al 6%. Los resultados obtenidos muestran la utilidad potencial de nuestro inmunosensor para la determinación rápida de anticuerpos de tipo IgG anti *T. canis*.

Referencias

- [1] Minvielle MC, Niefeld G, Ciarmela ML, *Enferm Infecc Microbiol Clin.* 17 (1999) 300-306.
- [2] Buijs J, Borsboom G, van Gemund JJ, Hazebroek AI, van Dongen PAM, Van Knapen F, et al. *Am J Epidemiol* 140 (1994) 839-847.
- [3] Chan, W. C. and Nie, S. *Science.* 281 (1998) 2016-2018.



Desarrollo de una metodología de preconcentración en línea por coacervación para la determinación de L-Carnitina por fluorescencia molecular

Isaguirre, A.; Acosta, G.; Cerutti, S.; Fernández, L.*

Instituto de Química de San Luis- CONICET. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera

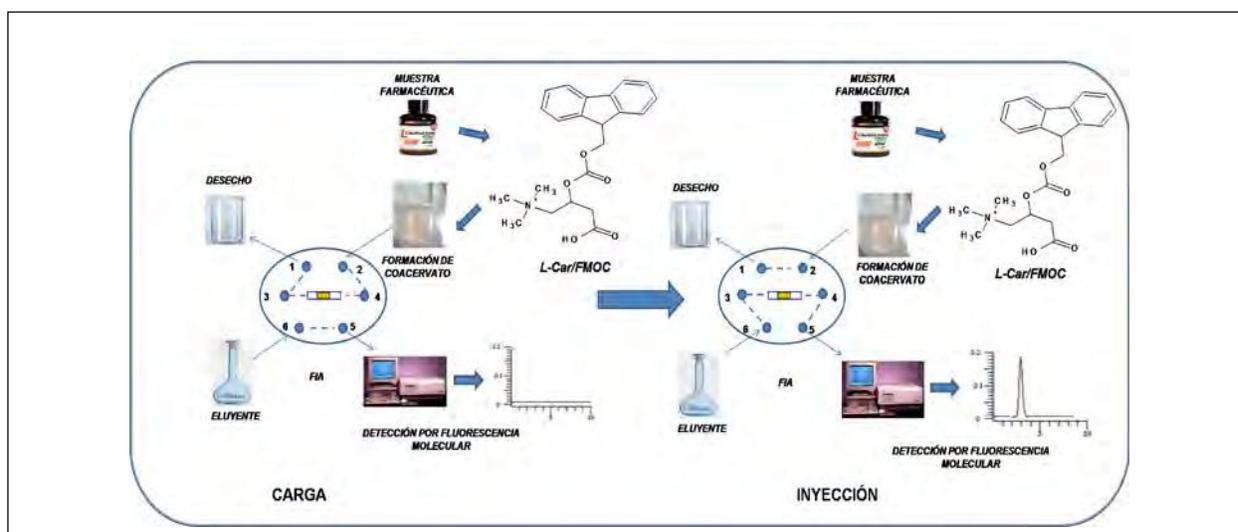
*e-mail: lfernand@unsl.edu.ar

Carnitina (ácido β -hidroxi- γ -N-trimetilaminobutírico) es un nutriente esencial que juega un rol vital en la producción de energía durante el metabolismo de los ácidos grasos. Es utilizada por deportistas para aumentar su rendimiento energético durante una actividad física, además es administrada para el tratamiento de diferentes afecciones como son los trastornos cardiovasculares, disfunción eréctil, entre otros [1]. Las sales biliares son tensoactivos naturales que poseen la particularidad de promover el fenómeno de coacervación cuando se encuentran en presencia de sales, ácidos o tensoactivos no iónicos [2,3]. Los métodos de análisis por inyección en flujo en combinación con metodologías instrumentales como fluorescencia molecular, potencia las aplicaciones de estas técnicas ya que permiten el análisis de un gran número de muestras en cortos períodos de tiempo, aplicables a una amplia gama de compuestos, en matrices de variada naturaleza. En este trabajo se propone el empleo de taurodeoxicolato de sodio (TDC) para la preconcentración en línea de L-Carnitina mediante la formación de un coacervato en presencia de HCl.

Se estudiaron y optimizaron las variables experimentales que influyen en las siguientes etapas: formación de la fase coacervada (concentración de TDC, naturaleza y concentración de agentes coacervantes tales como tensoactivos no iónicos, sales neutras y ácidos), retención del coacervato (columnas rellenas con fibra de vidrio, teflón, papel de filtro, algodón, filtros de HPLC), elución: naturaleza y composición del eluyente, condiciones operacionales tanto instrumentales como asociadas a la configuración FIA. En las condiciones óptimas se obtuvo una curva de calibración $\text{Área} = 9,2 \times 10^7 C$, con un $R^2 = 0,9933$, con una velocidad de muestreo de 30 muestras por hora. La metodología desarrollada será aplicada a la determinación de L-Car en muestras de suplementos dietarios y será evaluada como metodología alternativa para ser empleada en los laboratorios de control de rutina.

Referencias

- [1] Moder, M, Kießling, A, Löster, H, Brüggeman, L (2003). *Anal Bional Chem*, 375, 200- 210.
- [2] De Castro, B, Gameiro, P, Guimaraes, C, Lima, J, Reis S (2001). *Biophys Chem*, 90, 31-43.
- [3] Hinze, WL, *Bile Acid/Salt surfactant systems*. 2000, Jai Press Inc. Connecticut, EEUU.



Identificación de pigmentos y rastros de carbonización mediante micro-espectroscopias en estratigrafías de pinturas rupestres prehistóricas.

Tascon, M.^{1, 2}; Mastrangelo, M.¹; Gheco, L.³; Gastaldi, M.⁴; Quesada, M.³; Marte, F.¹

1. IIPC-Tarea, Universidad Nacional de San Martín, Quinquela Martín 1797, CABA, Argentina.
2. LIDMA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, calle 115 esq. 47, La Plata, Argentina
3. Centro de Investigaciones y Transferencia de Catamarca (CITCA), CONICET-UNCA y Escuela de Arqueología, UNCa
4. Instituto de Antropología de Córdoba (IDACOR), CONICET-UNC, Museo de Antropología, FFyH-UNC

*e-mail: mtascon@quimica.unlp.edu.ar

Las técnicas espectroscópicas acopladas a microscopios, tal es el caso de la espectroscopia Raman y de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS), resultan muy importantes al momento de realizar análisis prácticamente no destructivos e incluso fundamentales para conocer la identidad química asociada a una localización en el espacio.

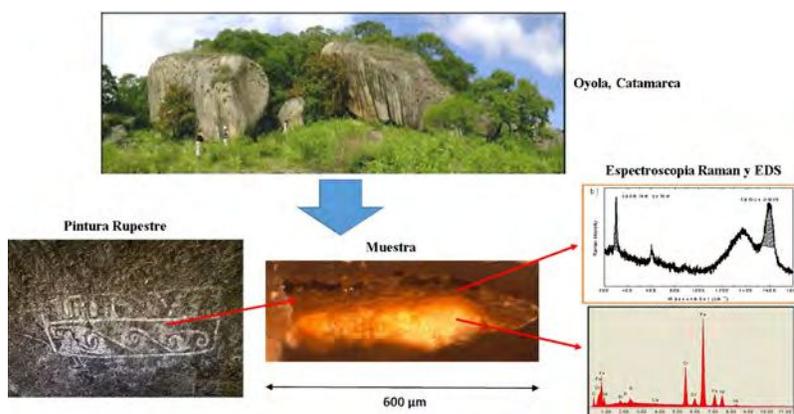
Es el caso de los objetos arqueológicos, en particular de las pinturas rupestres, donde se requiere información no solo superficial, sino de todos los estratos subyacentes, los cuales pueden brindar datos importantes con una mínima intervención del objeto. Para ello se toman muestras de áreas menores a 1 mm², las cuales son incluidas en una resina acrílica de forma tal que su sección transversal pueda ser observada bajo un microscopio [1-2].

En este trabajo se presentan los resultados de un conjunto de estudios que tienen como objetivo la identificación de pigmentos en figuras de arte rupestre y rastros de carbonización sobre las paredes del sitio arqueológico de Oyola (Cueva 7), en la sierra de Ancasti en la provincia de Catamarca. La identificación de los mismos se realizó principalmente mediante μ -espectroscopia Raman. Esta técnica consta de un microscopio acoplado al espectrofotómetro que permite obtener información espectral en función de los estratos, lo cual resulta óptimo para este tipo de estudios. Por otra parte, también se analizaron las muestras mediante microscopia electrónica de barrido con detección por EDS, en el cual también se realizaron mapeos de distintos elementos. Las dos técnicas resultaron complementarias y los datos obtenidos fueron contrastados arrojando la presencia de diversos pigmentos de origen mineral así como capas delgadas localizadas con rastros de carbonización.

Por lo tanto, además de presentar una nueva metodología complementaria para la identificación de pigmentos, se presenta una metodología para analizar muy poca cantidad de muestra en un campo donde la ubicación de cada especie química dentro de ella resulta crucial.

Referencias

- [1] Halac, E. B., M. Reinoso, M. Luda, F. Marte, *J. Cult. Herit.* 2012, 13, 469–473.
- [2] Marte, F., V. P. Careaga, N. Mastrangelo, D. L. A. de Faria, M. S. Maier, *J. Raman Spectrosc.* 2014, 45, 1046–1051.



Detección rápida de drogas de abuso camuflada en matrices sólidas: estudio y optimización de las características focales de espectrómetros Raman portátiles

Iñón, F. A.^{*}; Grassi, D. A.

Jenck S. A., Alvarez Thomas 228, CABA.

*e-mail: fernando.iñon@jenck.com

Las espectroscopias infrarroja y Raman, son técnicas analíticas que indagan los modos vibracionales fundamentales de las moléculas. Los espectros obtenidos a través de ellas son aceptados como una huella dactilar de las moléculas, debido a lo cual son ampliamente utilizadas para la identificación de sustancias desconocidas.

La espectroscopia Raman presenta la gran ventaja adicional de que no es invasiva pudiendo adquirir espectros a través de capas de contenedores de muestras tales como films poliméricos o vidrios translucidos [1].

Tradicionalmente la aplicación de esta técnica estaba limitada a equipos de laboratorio de apreciable tamaño, pero con los nuevos desarrollos logrados en ópticas miniaturizadas se han presentado en el mercado los instrumentos Raman portátiles, los que aprovechando todas las características de la espectroscopia Raman permiten realizar identificación de sustancias desconocidas en campo. Una de las aplicaciones más interesantes que se han desarrollado es la identificación in situ de sustancias que potencialmente podrían ser drogas de abuso [2], otorgando una valiosa herramienta a las autoridades encargadas de la lucha contra el narcotráfico.

Existen equipos en el mercado dedicados específicamente a la identificación de narcóticos, los que cuentan con las librerías necesarias y son capaces de discernir correctamente si una dada muestra es o no una sustancia prohibida. Sin embargo las maneras de ocultar las drogas que van ideando los narcotraficantes son cada vez más desarrolladas, transportándolas en lugares cada vez menos accesibles y de difícil muestreo espectroscópico, lo que hace cada vez más difícil su detección.

En el presente trabajo se estudian las variables focales que afectan la adquisición de un espectro Raman con un instrumento portátil. Para ello se construyeron diferentes espaciadores y porta muestras, de manera de lograr distancias focales y profundidades focales respectivamente, bien caracterizadas. Con ellos se evaluó la performance de los espectros Raman obtenidos con el objetivo de aumentar la eficacia de estos instrumentos en narcóticos altamente camuflados.

Las condiciones óptimas fueron aplicadas a condiciones reales de detección de narcóticos.

Referencias

- [1] McCreery, R. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. 2000, Wiley.
- [2] Izake, E. (2010). *Forensic Science International*. Volumen 202, 1–8.



Direct determination of Lead in fruit juices using sampling-slurry ET AAS

Lima, A M S^{1, 2}; de Araújo, D G R^{1, 2}; Ferreira, S L C^{1, 2}*

1 - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, Bahia, Brasil, 40170-290.

2 - INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil, 40170-290.

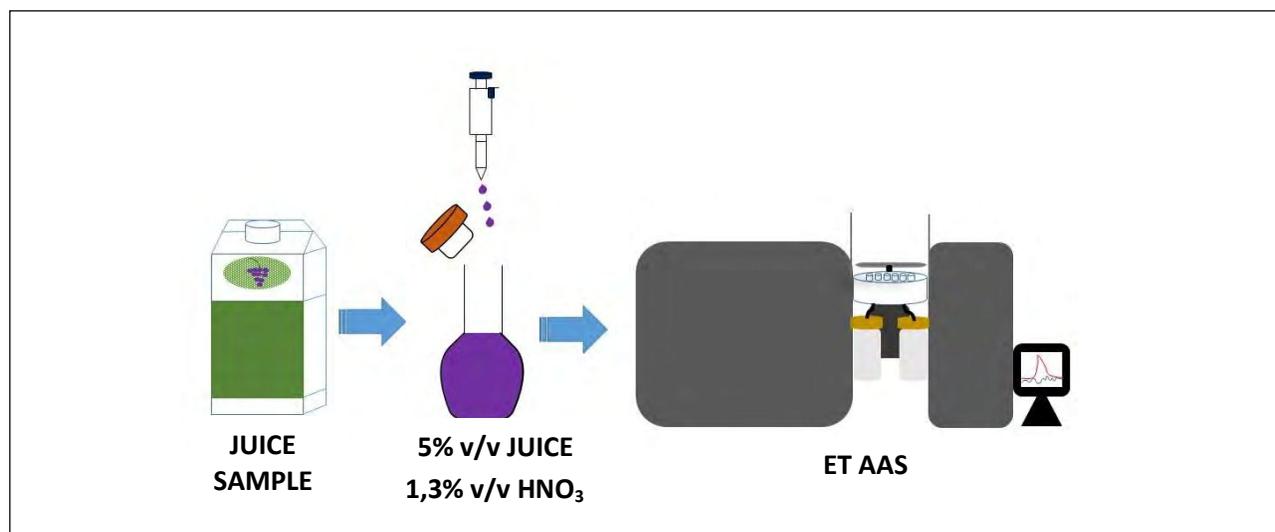
*e-mail: slcf@ufba.br

Lead is a heavy metal very toxic, which causes adverse and cumulative effects to humans. It is stated that much of the contamination by this element comes from food and drinking water. Furthermore, the vegetable foods are usually contaminated by lead due to the use of phosphate fertilizers, which are indispensable in agriculture. Thus, the determination of lead in plant foods is always opportune. The work presents the development of a direct method using slurry sampling [1] for determination of lead in fruit juices employing ETAAS as analytical technique. The optimization step was performed utilizing a two-level factorial design involving the followings variables: nitric acid concentration, modifier volume, pyrolysis temperature and atomization temperature. This design shows that all the variables are significant. This way, a Doehlert matrix was performed for final optimization of these four factors. The experimental conditions established were: nitric acid concentration: 1.3 % (v/v), pyrolysis temperature: 904 °C, atomization temperature: 1940 °C and modifier volume: 4 µL (Aluminum 1000 ppm). A calibration curve using aqueous standard in presence of ascorbic and citric acids allows the direct determination of lead using the external calibration technique in juices of mango, grape, peach and cashew. By addition analyte technique lead can be directly quantified in juices of guava, tangerine, orange and passion. The method utilizing the external calibration technique allows the quantification of lead with limits of detection and quantification of 0.38 and 1.25 µg L⁻¹, precision expressed as relative standard deviation of 3.35 to 5.11% and characteristics mass of 16 pg. The accuracy of direct method was evaluated by addition/recovery tests and the results obtained varied from 80 to 110%. The proposed procedure was applied for analysis of several juices fruits and the results were compared with another alternative method involving an acid digestion.

References

[1] S.L.C. Ferreira et al (2011) Applied spectroscopy reviews, 45, 44-62.

[2] S.L.C. Ferreira, Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos, Editora Vento Leste, Salvador, 2015.



Determinación de aluminio mediante fluorescencia molecular empleando un esquema ternario de extracción micelar

Santarossa, D¹; Talio C¹; Luconi, M². Fernández L^{1,2*}.

1. INQUISAL, CCT-San Luis.

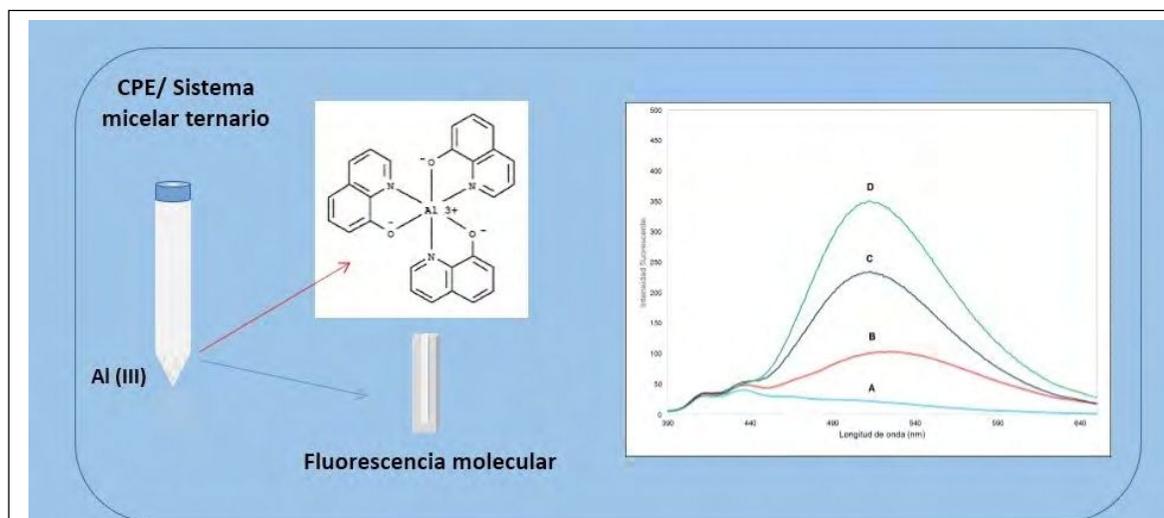
2. Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL. Chacabuco 917, 5.700, San Luis, Argentina.

*e-mail: lfernand@unsl.edu.ar

El aluminio es un metal tóxico, capaz de interferir con una gran variedad de procesos celulares y metabólicos del sistema nervioso y de otros tejidos del organismo humano. Se lo ha considerado como una posible causa de osteodistrofia renal, enfermedad de Parkinson y Alzheimer [1-4]. La presencia de aluminio en el agua de bebida deriva de su fuente natural y de los métodos empleados para su potabilización, siendo el contenido máximo admisible de 0,2 mg L⁻¹ [5]. La determinación de vestigios de aluminio resulta de interés en los campos del análisis ambiental, procesos de control y análisis clínico toxicológico; debido a ello resulta de gran importancia contar con metodologías analíticas sencillas y de elevada sensibilidad para su cuantificación. En este trabajo se propone el empleo de la fluorescencia molecular, precedida de una etapa de preconcentración con tensoactivos, para la cuantificación de aluminio en muestras de agua destinadas al consumo humano. Un sistema micelar ternario (HTAB, colato de sodio, PONPE 5.0) es propuesto para la extracción/preconcentración de aluminio empleando como agente complejante 8-hidroxiquinolina a pH 5,8. La determinación del analito se llevó a cabo en un pequeño volumen de fase rica en tensoactivo (300 µL) mediante fluorescencia molecular ($\lambda_{exc}=373$ nm, $\lambda_{em}=515$ nm). En las condiciones experimentales óptimas, se obtuvo un límite de detección de 0,256 µg L⁻¹ y un intervalo de linealidad de 0,853 a 79,87 µg L⁻¹. Se estudió la tolerancia a cationes y aniones potencialmente interferentes, con resultados altamente satisfactorios. La metodología desarrollada fue validada por absorción atómica con atomización electrotrémica, evidenciándose muy buena concordancia. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la factibilidad de determinar aluminio a niveles de vestigios en muestras de agua destinadas a consumo humano, empleando una técnica instrumental sencilla y de relativo bajo costo como lo es la fluorescencia molecular.

Referencias

- [1] Klein, G.L., (2005). *Curr. Opin. Pharmacol.* 5: 637–640.
- [2] Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Niband, M.S., Rajabi, H.R., (2008). *J. Hazard. Mater.* 151: 642–648.
- [3] Kawahara, M., Kato-Negishi, M., (2011). *Int. J. Alzheimer's Dis.* 1-17.
- [4] Tomljenovic, L., (2011). *Alzheimer's Dis.* 23: 567–598.
- [5] http://www.alimentosargentinos.gov.ar/contenido/marco/CAA/Capitulo_12.php Visitado 11-10-2014.





Sección Química Electroanalítica

Inmunosensor plasmónico para la detección de Galectina 3 basado en el uso de óxido de grafeno. Una novedosa alternativa para la detección temprana de infarto

Primo, E N¹; Bollo, S^{2,3}; Kogan, M^{2,3}, M., Rubianes, M D¹; Rivas, G A¹ *

1. INFIQC (UNC-CONICET), Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, X5000GYA Córdoba, Argentina.
2. Laboratorio de Bioelectroquímica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, 8380492, Santiago, Chile.
3. Advanced Center for Chronic Diseases (ACCDiS). Universidad de Chile, Santiago, Chile.

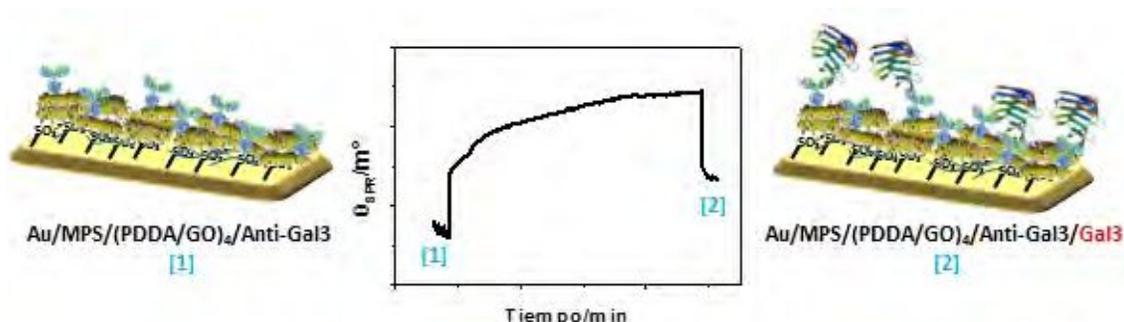
*e-mail: grivas@fcq.unc.edu.ar

La detección temprana de afecciones cardíacas es de vital importancia en la medicina actual ya que, de acuerdo con estadísticas del Ministerio de Salud de la Nación, los ataques cardiovasculares son la principal causa de muerte en Argentina. La bioquímica clínica se ha focalizado en la investigación de nuevos marcadores tempranos de infarto de miocardio, requiriéndose metodologías analíticas altamente sensibles y selectivas que posibiliten la detección de estos biomarcadores en fluidos biológicos. En este sentido, el desarrollo de plataformas sensoras basadas en el uso de nanomateriales derivados del carbono representa una importante alternativa por sus conocidas ventajas como alta relación de aspecto, biocompatibilidad, resistencia térmica y elevada conductividad eléctrica.

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un inmunosensor plasmónico basado en la inmovilización de un anticuerpo monoclonal para galectina3 (Anti-Gal3) sobre estructuras autoensambladas de óxido de grafeno (GO) y el polímero polidialildimetilamonio (PDDA) sobre sustratos de Au. La detección del evento de biorreconocimiento se realizó mediante resonancia de plasmón superficial (SPR).

Se evaluó el efecto del número de bicapas PDDA/GO sobre Au modificado con el tiol ácido 3-mercaptopropanosulfónico (MPS) en la adsorción de albúmina tomada como modelo para la posterior inmovilización del anticuerpo. Se siguió el crecimiento de la multiestructura empleando SPR, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y espectroscopía UV-Visible. A pesar de que el crecimiento en masa de las bicapas (PDDA/GO) es lineal, esto no se tradujo en un crecimiento lineal de la cantidad de proteína inmovilizada debido a la alta interpenetración de las capas en el autoensamblado. Se encontró que con $n = 4$ se alcanza el máximo cubrimiento de proteína, por lo que la plataforma biosensora elegida para la inmovilización posterior del anticuerpo fue Au/MPS/(PDDA/GO)₄.

La detección de la proteína Gal3 se llevó a cabo siguiendo la señal *in-situ* del ángulo de SPR. El método desarrollado posibilitó no sólo la detección selectiva de Gal3 frente a otras proteínas interferentes del suero sanguíneo sino que permitió su determinación en concentraciones por debajo de $24,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ (68 pM), límite a partir del cual se concluye que el paciente tiene una elevada probabilidad de sufrir un infarto de miocardio. El biosensor propuesto resulta sumamente promisorio para posteriores aplicaciones analíticas empleando otras alternativas de la transducción de la señal analítica u otros elementos de biorreconocimiento dirigidos a la cuantificación de biomarcadores de infarto.



Monitoreo óptico-electroquímico en tiempo real de procesos de adhesión celular sobre superficies de ITO nanoestructuradas con nanopartículas de oro

Pallarola, D.^{1}; Bochen, A.²; Kessler, H.²; Spatz, J. P.³*

1. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CONICET, CC 16 Suc. 4 (1900) La Plata, Argentina
2. Institute for Advanced Study and Center for Integrated Protein Science, Department of Chemistry, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Germany
3. Department of New Materials and Biosystems, Max Planck Institute for Intelligent Systems, Heisenbergstr. 3, 70569 Stuttgart, Germany

*e-mail: dpallarola@inifta.unlp.edu.ar

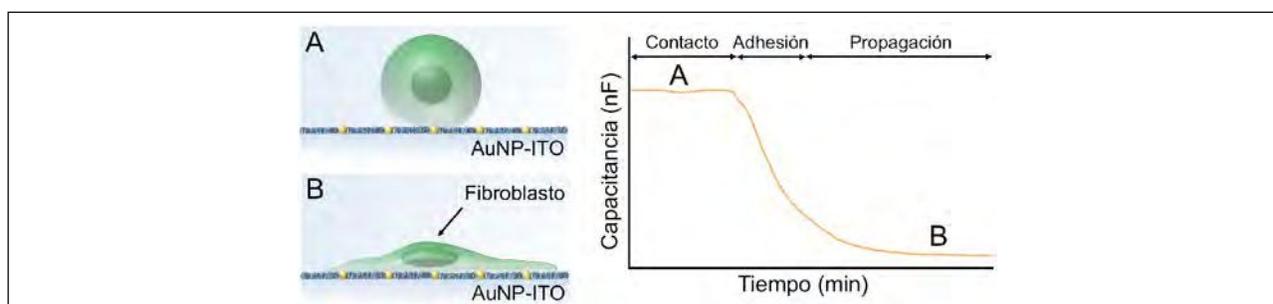
Las interacciones de reconocimiento y adhesión célula-célula y célula-matriz extracelular son procesos centrales de la maquinaria sensorial de la célula [1] y están mediados por receptores transmembrana de la familia de las integrinas [2]. Estos procesos juegan un rol crucial en los eventos celulares más fundamentales incluyendo la motilidad, proliferación, diferenciación, y apoptosis [3].

Los sensores electroquímicos basados en el registro de la impedancia se han convertido en una herramienta poderosa para investigar la adhesión celular[4]. Estos dispositivos se basan en variaciones de la resistencia o capacidad eléctrica del material sensor empleando una señal de excitación débil y no invasiva de corriente alterna. Su empleo para estudiar eventos celulares en forma instantánea, no destructiva y libre de marcadores moleculares ha sido exitosamente ilustrado en varias ocasiones [5]. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se limitan a la investigación de recubrimientos adherentes continuos, compósitos nanomaterial-polímero o superficies modeladas con mezclas de moléculas inertes y bioactivas. Todos estos estudios sufren de una distribución no homogénea de ligandos a escala molecular, lo que representa una gran limitación.

En este trabajo se presenta el desarrollo de microelectrodos de óxido de indio-estaño (ITO) nanoestructurados con nanopartículas de oro para el estudio de procesos de adhesión celular. El posicionamiento geométricamente controlado de las nanopartículas de oro permite localizar ligandos adhesivos con resolución nanométrica, manteniendo a su vez la sensibilidad superior que proveen los materiales nanoestructurados. El empleo de electrodos transparentes permite hacer un seguimiento simultáneo y en tiempo real de la adhesión celular mediante técnicas electroquímicas y técnicas de microscopía óptica. Particularmente se estudió la respuesta celular sobre sustratos modificados con ligandos específicos para las integrinas $\alpha\beta3$ y $\alpha5\beta1$ mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y microscopía de contraste de fases, microscopía de fluorescencia y microscopía de contraste de interferencia de reflexión.

Referencias

- [1] Geiger, B.; Spatz, J. P.; Bershadsky, A. D. (2009) Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 10, 21-33.
- [2] Barczyk, M.; Carracedo, S.; Gullberg, D. (2010) Cell Tissue Res. 339, 269-280.
- [3] Hoffman, B. D.; Grashoff, C.; Schwartz, M. A. (2011) Nature 475, 316-323.
- [4] Keese, C. R.; Wegener, J.; Walker, S. R.; Giaever, L. (2004) Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 101, 1554-1559.
- [5] Hong, J.; Kandasamy, K.; Marimuthu, M.; Choi, C. S.; Kim, S. (2011) Analyst 136, 237-245.



Desarrollo de un sensor electroquímico para determinación de glicerol en biodiesel basado en un compuesto de nanopartículas de óxido de Cu/nanotubos de carbono

Arévalo, F. J.^{1,*}; Osuna, Y.³; Granero, A. M.¹; Robledo, S. N.²; Di Tocco, A.¹; Zon, M. A.¹; Sandoval, J.⁴; Martínez, J.L.³; Segura, E. P.³; Iliná, A.³; Fernández, H.¹

1. Departamento de Química. Grupo de Electroanalítica (GEANA). Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Río Cuarto.
2. Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Río Cuarto.
3. Cuerpo Académico de Nanobiociencia Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila. México
4. Cuerpo académico de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Coahuila. México.

*e-mail: farevalo@exa.unrc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

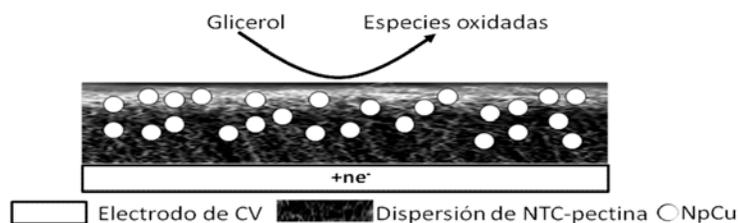
El biodiesel ha ganado interés debido a la disminución de los combustibles fósiles. Se produce mediante transesterificación del aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador. Un subproducto obtenido en este proceso es el glicerol (GLY), que se presenta como un contaminante. Por otro lado, la oxidación electroquímica de alcoholes alifáticos requiere altos sobrepotenciales y, por lo general, es llevada a cabo mediante el empleo de catalizadores metálicos costosos (Au, Pt, Ru, etc.). En este trabajo se desarrolló un sensor electroquímico compuesto por un electrodo de carbono vítreo (CV) modificado con nanotubos de carbono (NTC) y nanopartículas de óxidos de cobre (NpCu) para la determinación de GLY.

RESULTADOS

La determinación de GLY se basa en su oxidación electroquímica catalizada por NpCu soportadas sobre NTC. Se optimizaron los parámetros concernientes a la generación del compuesto. Así, se preparó una dispersión de NTC en solución de pectina (1 mg mL^{-1}) mediante sonicado. La concentración de NTC que produjo la mejor dispersión fue 2 mg mL^{-1} y el tiempo y temperatura de sonicado de 10 min y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. El electrodo de CV se modificó con $20 \text{ } \mu\text{L}$ de dispersión de NTC. Las NpCu fueron obtenidas, empleando el electrodo modificado, por reducción heterogénea de Cu^{+2} a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa, con posterior formación de sus óxidos mediante ciclados sucesivos por voltamperometría cíclica (VC) en solución de $\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$. Un tiempo de electroreducción de Cu^{+2} de 180 s y un número de ciclos de 180 permitieron generar las NpCu. La oxidación de GLY se estudió por VC. La superficie se caracterizó por SEM y análisis elemental cuantitativo. Se realizó una curva de calibrado por cronoamperometría obteniendo un límite de detección de $0,1 \text{ } \mu\text{M}$. Los resultados fueron comparados con la metodología propuesta por la ASTM (cromatografía gaseosa con detección de ionización de llama), logrando una muy buena correlación entre ambas técnicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICET, FONCYT, MINCYT/Córdoba, SECYT/UNRC y CONACYT los subsidios otorgados.



Empleo de diseños experimentales para optimizar la especiación de cromo inorgánico por voltametría de onda cuadrada. Aplicación en un sistema modelo agropecuario.

Cuéllar, M.^{1*}, Pfaffen, V.¹, Baroni, V.², Monferran, M.² y Ortiz, P¹.

1. INFIQC-CONICET, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina.
2. ICYTAC-CONICET, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

*e-mail: cuellarmaru@gmail.com

La especiación química puede definirse como el proceso de identificación y cuantificación de diferentes especies, formas o fases de un elemento químico presente en un material. Su determinación es importante cuando se quiere evaluar ciertos fenómenos como toxicidad, biodisponibilidad, bioacumulación y el transporte del elemento particular [1].

La metodología de superficie de respuesta (RSM) se utilizó para optimizar la señal voltamétrica del electrodo gotero de mercurio (HMDE) para la determinación de cromo inorgánico y su especiación. La concentración de DTPA, pH inicial de la solución, la frecuencia, la altura del pulso, el escalón de potencial, el tiempo de acumulación y el potencial de acumulación fueron considerados como factores de operación importantes a través de la metodología de diseño experimental para la cuantificación de Cr (VI). Los parámetros químicos se optimizaron mediante un diseño central compuesto y los instrumentales con un Box–Behnken para lograr condiciones donde la altura del pico de reducción de cromo fuese máxima. Las condiciones óptimas se establecieron de la siguiente manera: pH 6,5, la concentración de DTPA 5,5 mM, SWV frecuencia de 500 Hz, amplitud 0.005 V, la altura del pulso 0,1 V, tiempo de acumulación 120 s y potencial de acumulación -1,10 V.

Este método se utilizó para cuantificar las distintas especies de cromo inorgánico en muestras de suelo y de hojas de plantines de *Eruca sativa* Mill. Las que fueron cosechadas mediante riego con distintas concentraciones de Cr VI y CrIII. Además, se cuantificó el Cr total en ambas matrices (suelo y plantas) por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) para así poder correlacionar ambos métodos de cuantificación.

Referencias

- [1] Naji A., Ismail A., (2010) *Microchem. J.*, 95, 285-292.

Solventes eutécticos naturales y electroquímica. Una combinación novedosa para la mejora en la detección electroquímica de quercetina

Gomez, F.J.V.^{1,*}, Espino, M.¹, Fernández M.A.¹, Raba, J.², Silva M.F.¹

1. Grupo de Química Analítica Verde (GQAV-IBAM), Universidad Nacional de Cuyo, CONICET, Mendoza, Argentina.

2. INQUISAL, Universidad Nacional de San Luis, CONICET, San Luis, Argentina.

* e-mail: federicogomez@conicet.gov.ar

La química verde busca activamente nuevos solventes para sustituir solventes orgánicos comunes los cuales presentan toxicidad y tienen una elevada volatilidad, lo que lleva a su evaporación a la atmósfera. En las últimas décadas, los líquidos iónicos (ILs) han ganado una enorme atención por parte de la comunidad científica. Sin embargo, los ILs presentan algunas desventajas y no se los considera del todo “verdes” debido a su limitada biodegradabilidad y biocompatibilidad. Una alternativa a los ILs son solventes eutécticos (DES), los cuales se definen como una mezcla de dos o más componentes, que pueden ser sólidos o líquidos y que en una composición particular presentan una gran disminución en el punto de fusión gracias a la formación de una estructura organizada por lo cual se convierten en líquidos a temperatura ambiente. Cuando los compuestos que componen el DES son metabolitos naturales (aminoácidos, ácidos orgánicos, azúcares, etc.) se los denomina solventes eutécticos naturales o NADES por sus siglas en inglés. Los NADES representan plenamente los principios de la química verde [1, 2].

Quercetina (QR, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-4H-chromen-4-one) es el flavonoide más abundante y el más habitual en la dieta humana, destacando por su elevada actividad antioxidante. Además es antibacteriano, anti-inflamatorio, previene algunos tipos de cáncer y enfermedades relacionadas con la edad. Muchas plantas, ya sean consideradas medicinales o no, deben gran parte de sus beneficios a los altos niveles de esta molécula. Se han utilizado diferentes técnicas para la determinación de QR principalmente basadas en HPLC y CE. Estas técnicas además de ser costosas, generalmente utilizan solventes nocivos para el medio ambiente [3]. En el presente trabajo se han utilizado electrodos serigrafados de carbono (CSPEs) para la determinación de QR. Los LODs alcanzados fueron sustancialmente menores mediante la utilización de NADES como modificadores en el electrolito de fondo. Se estudiaron los parámetros que afectan a la medida electroquímica. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, obteniéndose mejoras de la señal de hasta 23 veces. La metodología desarrollada fue aplicada con éxito a la detección de QR en diferentes matrices de alimentos.

Referencias

- [1] D. Yuntao, G. Witkamp, R. Verpoorte, Y. Hae Choi, *Food Chemistry* 187 (2015) 14.
- [2] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. Reis, A. Duarte, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 5 (2014) 1063.
- [3] J. Manokaran, R. Muruganatham, A. Muthukrishnaraj, N. Balasubramanian. *Electrochimica Acta*, 168 (2015) 16.

Detección electroquímica de cationes de importancia toxicológica usando electrodos de carbono vítreo modificados con nanotubos de carbono de pared simple covalentemente funcionalizados con cisteína.

Gutierrez, F. A.^{1,*}; González-Domínguez, J. M.²; Rubianes M. D.¹;
Martínez, M. T.²; Rivas, G. A.¹

- INFIQC. Departamento de Fisicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria. X5000HUA. Córdoba. Argentina.
- Instituto Instituto de Carboquímica (CSIC), C/ Miguel LuesmaCastán 4, E-50018 Zaragoza, España.

*e-mail: fgutierrez@fcq.unc.edu.ar

El desarrollo de metodologías analíticas para la determinación de diversos analitos de interés ambiental se ha visto incrementada en la última década debido al efecto perjudicial que producen en la salud humana y el medio ambiente. En este sentido, las técnicas electroquímicas juegan un rol muy importante en la detección de niveles traza de metales contaminantes debido a las numerosas ventajas que presentan, tales como alta sensibilidad, selectividad, determinación simultánea, simplicidad y bajo costo [1,2].

En este trabajo se desarrolló un nuevo sensor electroquímico mediante el empleo de nanotubos de carbono modificados covalentemente con cisteína, permitiendo el complejamiento selectivo de Cd^{2+} , logrando una plataforma de reconocimiento que permita la cuantificación altamente sensible y selectiva.

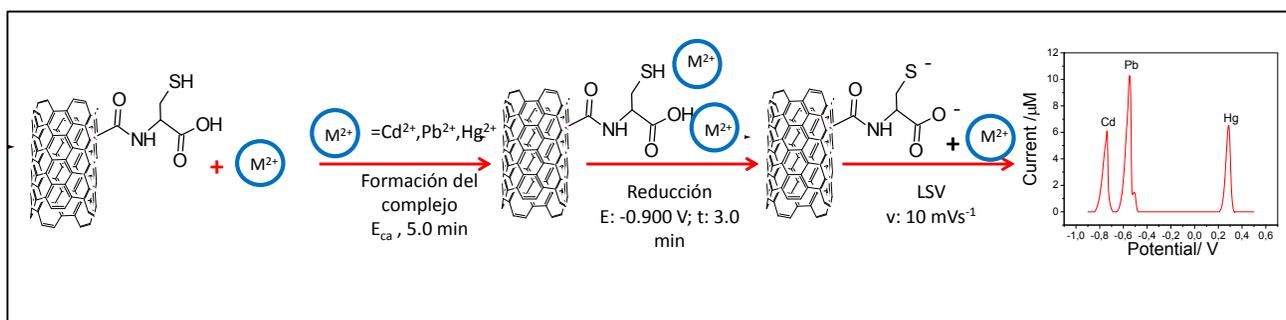
Los nanotubos derivatizados con cisteína (*SWCNT-Cys*) fueron caracterizados mediante TGA, FTIR, Raman y SEM. Además, se optimizó la metodología analítica para cuantificación de Cd^{2+} , analizándose la influencia de las condiciones experimentales de la dispersión de *SWCNT-Cys* (cantidad de nanotubos modificados, agente dispersante, tipo y tiempo de sonicado) y de interacción (pH, fuerza iónica, electrolito soporte, parámetros de acumulación y selectividad del ensayo).

El Cd^{2+} fue cuantificado luego de un paso de preconcentración por complejamiento con los residuos de cisteína a potencial de circuito abierto, una etapa de reducción a $-0,900\text{ V}$ y posterior *stripping* voltamperométrico empleando voltamperometría de barrido lineal en buffer acetato $0,020\text{ M}$ pH $5,00$. La sensibilidad obtenida para Cd(II) fue $(53 \pm 2) \times 10^{-3} \mu\text{A ppb}^{-1}$ con un límite de detección de $0,03\text{ ppb}$.

Se evaluó, mediante ensayos de recuperación, la aplicación práctica del sensor propuesto, se determinó Cd(II) en agua de pozo tomadas de la ciudad de Córdoba, Argentina, obteniéndose un excelente acuerdo con ICP-MS.

Referencias

- Huang H., Chen T., Liu X., Ma H. (2014). *Analytica Chimica Acta* 852 45–54.
- Yuan X., Zhang Y., Yang L., Deng W., Tan Y., Ma M., Xie Q. (2015). *Analyst* 140 1647.



Nanopartículas metálicas como arreglo de nanoelectrodos. Simulación de su respuesta electroquímica considerando una distribución axial de sus vecinos

Gilardoni, R.S.; Peinetti, A.S.; González, G.A.; Battaglini, F.*

INQUIMAE– Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – (1428) Buenos Aires; Argentina

*e-mail: rgilardoni@qi.fcen.uba.ar

En la fabricación de arreglos de micro- y nanoelectrodos se han utilizado frecuentemente fotolitografía y litografía de haz de electrones, pudiéndose obtener en el primer caso electrodos con diámetro en el orden del micrón y en el segundo en el orden de los 100 nm o superior. Otras estrategias, evitando métodos litográficos, han sido presentadas; por ejemplo, Fontaine et al. construyeron nanoporos de 16 nm en una matriz inorgánica que conducen a un sustrato de platino[1]. Otro ejemplo es la deposición de alúmina sobre una película de carbono enmascarado por esferas de poliestireno que son removidas posteriormente.[2] En todos estos casos, se utilizó un material conductor (Pt, C) en forma masiva como sustrato manteniendo sus características electroquímicas originales.

Un enfoque diferente puede llevarse a cabo generando primero la estructura porosa y luego generando nanopartículas de material conductor. En línea con este razonamiento, hemos generado (AuNPs) por reducción electroquímica dentro de la alúmina porosa. Este sistema presenta varias ventajas, se pueden construir matrices de electrodos con menos de 3 nm de diámetro, la técnica se puede utilizar con diferentes metales y las nanopartículas presentan propiedades catalíticas que el mismo metal en forma masiva no presenta. Estos arreglos, por su tamaño y distribución, no pueden ser analizados con los actuales modelos 2D aplicados a arreglos de micro- y nanoelectrodos [3,4].

En este trabajo se presenta la construcción de arreglos de nanoelectrodos de Au y Pt y se estudia su comportamiento para la reducción electrocatalítica de 4-nitrofenol. Por otra parte, su respuesta electroquímica es analizada utilizando un modelo que considera la distribución axial de los vecinos (Figura 1). Este modelo es validado tomando valores previamente publicados por otros autores [2,4] para finalmente analizar los resultados obtenidos con nuestros arreglos.

Referencias

- [1] O Fontaine et al., Langmuir 2012, 28, 3650–3657.
- [2] J. Duay et al., Anal. Chem. 2014, 86, 11528–11532.
- [3] C. Amatore et al., Anal. Chem. 2009, 81, 4397–4405.
- [4] T.J. Davies et al., J.Electroanal.Chem. 2005, 585, 51–62.

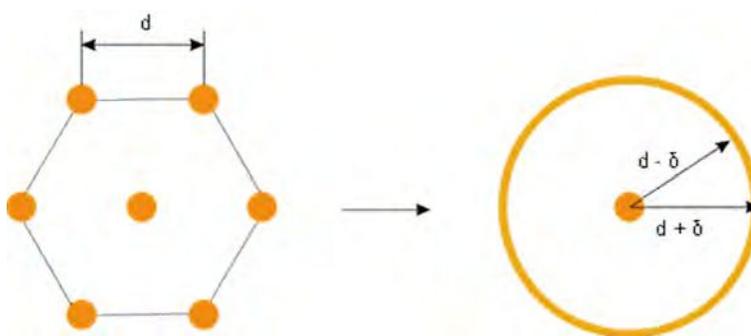


Figura 1.-Esquema de la transformación de un arreglo de electrodos (electrodo central y sus primeros vecinos) a un sistema de simetría axial.

Sensor de tiourea por voltametría de onda cuadrada para ser empleado en baños de refinación de cobre

Pedre, I.^{1*}; Sánchez Loredó, M.G.²; Battaglini, F.¹; González, G. A.^{1*}

1. INQUIMAE– Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – (1428) Buenos Aires; Argentina
2. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Sierra Leona 550, 78210, San Luis Potosí, México

*e-mail: ipedre@qi.fcen.uba.ar; graciela@qi.fcen.uba.ar

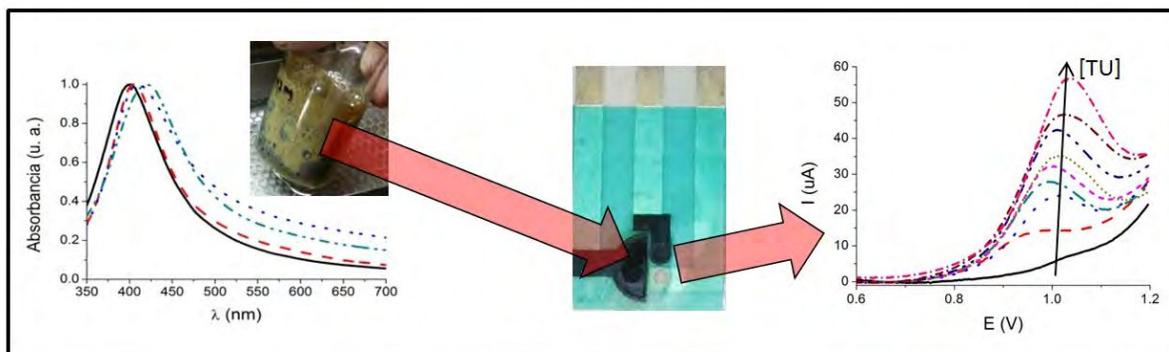
El uso de sustancias como tiourea (TU) está fuertemente vinculado a la actividad de galvanoplastia, obtención y purificación electroquímica de metales, a la actividad minera y al reciclaje de basura electrónica [1-2]. Dada la toxicidad de dicha sustancia, es importante desarrollar métodos simples, de bajo costo, con posibilidad de producción a gran escala y con buena sensibilidad, que permitan su cuantificación aún en aguas de procesos, para así lograr su reutilización y un uso más racional.

Teniendo en cuenta el contexto mencionado, se trabajó en el desarrollo de un sensor electroquímico de TU basado en matrices poliméricas conteniendo nanopartículas de plata (NP), para ser empleado en baños de electropurificación de cobre (concentraciones de TU entre 1 y 20 mg/l). Se empleó un sistema de electrodos de trabajo y referencia descartables obtenidos por serigrafía, siendo el contraelectrodo una chapa de acero inoxidable reutilizable. Para la obtención de nanopartículas se ensayaron diferentes condiciones de síntesis, procurando el empleo de reactivos ambientalmente amigables. La síntesis de NP se realizó empleando borohidruro de sodio como agente reductor, y se realizaron síntesis variando la relación estequiométrica, con exceso y defecto de este reactivo respecto a la concentración de iones plata.

Se analizó por voltametría cíclica la dependencia con la velocidad de barrido determinándose que hasta 50 mV/s, se trata de un proceso gobernado por adsorción de TU sobre la superficie de las nanopartículas. La cuantificación y obtención de la recta de calibrado se obtuvo por voltametría de onda cuadrada empleando electrodos independientes en cada determinación entre 1 y 15 mg/l, rango apropiado para este tipo de aplicaciones industriales. No se observaron diferencias significativas en la respuesta del sensor aún en presencia de aditivos típicos de este tipo de baños industriales.

Referencias

- [1] K. ShravanKumar, K. Biswas, (2013) *Surf.Coat. Technol.* 214, 8–18
- [2] A. Tashdjian, M.G. Sánchez Loredó, G.A. González, (2013) *Electroanal.* 25, 2124-2129



Aplicaciones analíticas de carbono vítreo modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados no-covalentemente con poliarginina

Gutiérrez, A.; Eguílaz, M.; Rivas, G.A.

INFIQC-CONICET, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.

*e-mail: grivas@fcq.unc.edu.ar; alex_gutierrez973@hotmail.com

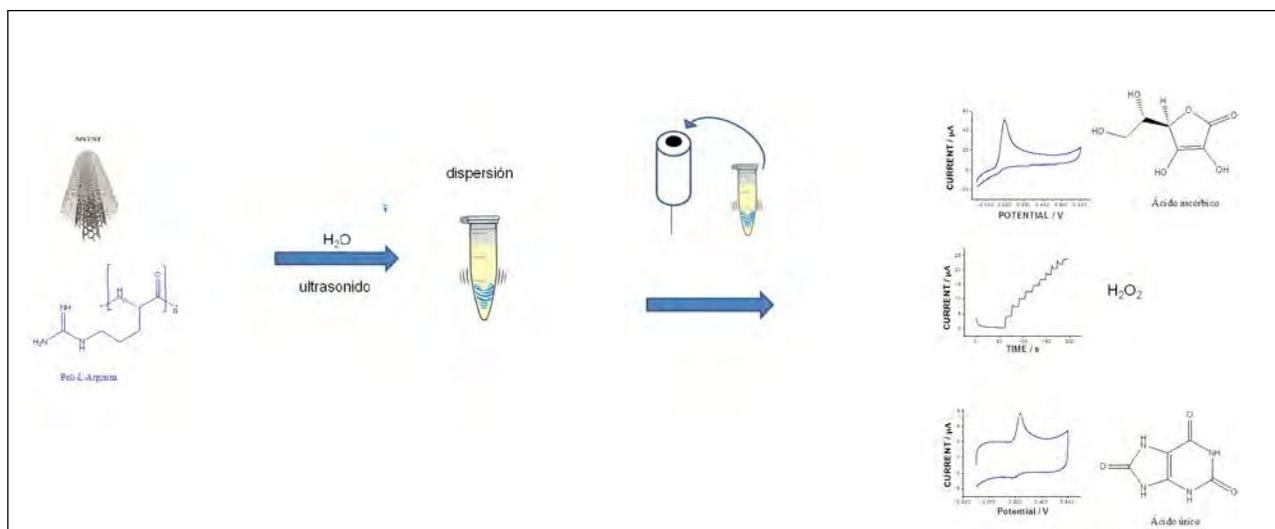
Los nanotubos de carbono (CNTs) han sido ampliamente usados para el desarrollo de (bio)sensores electroquímicos debido a sus excelentes propiedades [1-2]. Sin embargo, como consecuencia de las interacciones π - π entre sus anillos aromáticos, tienden a agregarse, dificultando su solubilización y aplicación en (bio)sensores electroquímicos. La funcionalización no covalente con polipéptidos ha permitido la eficiente CNTs de pared múltiple (MWCNT) y el desarrollo de (bio)sensores electroquímicos para la cuantificación de diversos (bio)analitos y para la detección del evento de hibridación [1].

En esta presentación se discuten las ventajas de la funcionalización no covalente de nanotubos de carbono de pared múltiple tipo bamboo (bMWCNTs) con poliarginina (Polyarg) para el desarrollo de sensores electroquímicos. La dispersión óptima se obtuvo por sonicado de 0.75mg/mL bMWCNT en 0.5mg/mL Polyarg (preparada en agua) durante 5.0 min, empleando una sonda ultrasónica. Los electrodos modificados se obtuvieron por deposición de una alícuota de la dispersión resultante (bMWCNT-Polyarg) sobre carbono vítreo (GCE) y la posterior evaporación del solvente a temperatura ambiente. La caracterización de la dispersión se efectuó empleando microscopía electrónica de barrido (SEM), voltamperometría cíclica y amperometría, usando AA y H₂O₂ como marcadores redox. Comparado con GCE/bMWCNT y GCE/Polyarg la transferencia de carga para la oxidación de AA sobre GCE/bMWCNT-Polyarg demostró una notable mejora, dejando en evidencia las ventajas de las nanoestructuras de carbono. La plataforma analítica GCE/bMWCNT-Polyarg demostró una gran robustez ya que la sensibilidad para H₂O₂ obtenida de mediciones amperométricas a 0.700V disminuyó sólo 10% luego de 10 calibrados sucesivos. En cuanto a la estabilidad a largo plazo, la sensibilidad disminuyó solo 2% luego de 23 días de preparación de la dispersión, dejando en evidencia, la eficiencia de la desagregación de los bMWCNTs por parte de la Polyarg.

GCE/bMWCNT-Polyarg fue empleado como sensor electroquímico de ácido úrico (AU) mediante "stripping voltamperométrico de adsorción con cambio de medio", obteniéndose un excelente desempeño analítico aún en presencia de exceso de ácido úrico. El sensor propuesto fue aplicado exitosamente a la cuantificación de AU en muestras de orina.

Referencias

- [1] Primo E. *et. al.* (2013). *Analytica Chimica Acta*, 805, 19-35.
[2] Dalmasso, P. (2012). *Analytica Chimica Acta*, 710, 58-64.





Sección Quimiometría

MVC3GUI: Una nueva interfaz gráfica para calibración multivariada de tercer orden

Bortolato, S.A.; Olivieri, A.C.*

Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, Suipacha 570, Rosario, Argentina.

*e-mail: bortolato@iquir-conicet.gov.ar

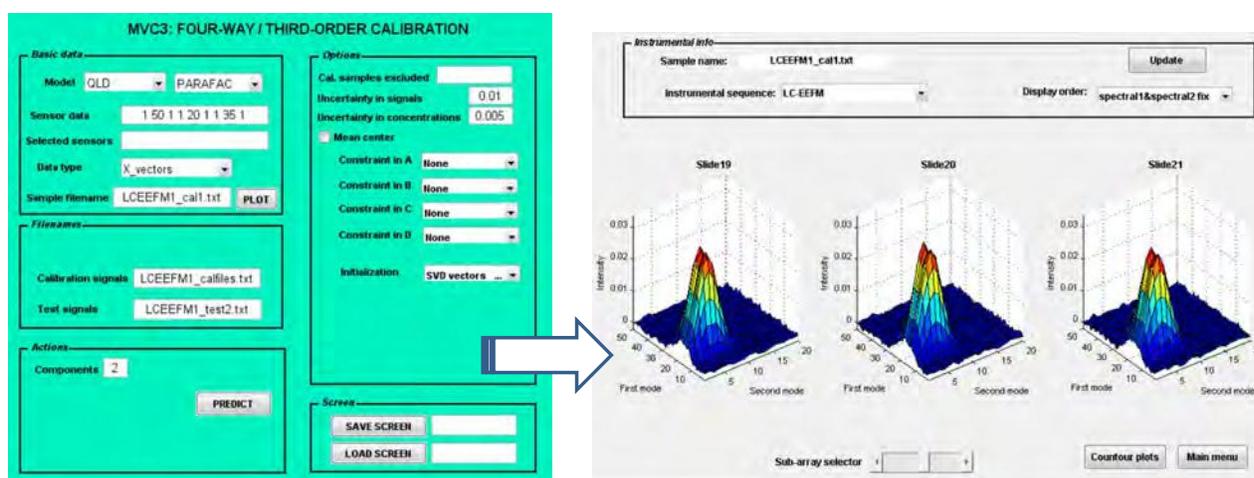
A partir de la interfaz gráfica MVC3 (Multivariate Calibration 3), desarrollada para integrar en forma accesible un conjunto de algoritmos de calibración multivariada de tercer orden en el entorno de programación MATLAB[1], se desarrolló una nueva interfaz MVC3_GUI (Graphical User Interface). La nueva versión, disponible en www.iquir-conicet.gov.ar/descargas/mvc3.rar, además de ofrecer los modelos basados en: (1) trilinealización residual (RTL), como cuadrados mínimos parciales desdoblados y multidimensionales (U-PLS/RTL y N-PLS/RTL), y análisis de componentes principales desdoblados (U-PCA/RTL), y (2) cuadrilinealización (análisis paralelo de factores, PARAFAC, y sus variantes de descomposición cuadrilineal alternante APQLD y AWRCQLD); incluye, a modo de novedad, modelos para datos que se desvían de la multilinealidad, tales los casos de resolución multivariada de curvas con cuadrados mínimos alternantes (MCR-ALS), PARAFAC2 y PARAFAC aumentado [2].

Más allá de todas las prestaciones que tenía la versión anterior de la interfaz, el nuevo paquete permite, especialmente para el caso de los modelos no multilineales, seleccionar distintos métodos de inicialización, aplicar restricciones durante el ajuste, y predecir la concentración del analito seleccionado a través de la recta pseudo-univariada de calibración. Entre muchas opciones gráficas nuevas, se puede acceder también a los perfiles de los componentes en los tres modos instrumentales, incluyendo los correspondientes al modo en el que los analitos se desvían de la multilinealidad. Se han incluido las cifras de mérito sensibilidad, sensibilidad analítica, límite de detección, límite de cuantificación, incertidumbre en la concentración predicha, residuo de ajuste al modelo, variancia explicada, etc. Finalmente, para los modelos con recta pseudo-univariada de calibrado, tales como PARAFAC, sus variantes y MCR-ALS, la nueva interfaz permite procesar datos en el modo de adición estándar, además de la clásica calibración externa. Se ilustra el funcionamiento de la interfaz con datos sintéticos o multilineales correspondientes a: (1) cromatografía líquida bidimensional con detección espectral de arreglo de diodos y (2) cromatografía líquida con matrices de excitación-emisión de fluorescencia.

Calibración multivariada de tercer orden, MATLAB, Interfaz gráfica, Datos no multilineales.

Referencias

- [1] Olivieri, A. C.; Wu, H. L.; Yu, R. Q. (2009). *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 96, 246.
[2] Bortolato, S. A.; Lozano, V. A.; Muñoz de la Peña, A.; Olivieri, A. C. (2014). *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 141, 1-11.



Scott Test Evaluation by Multivariate Image Analysis in Salt Cocaine Samples

Marcelo, M. C. A.^{1}; Mariotti, K. C.²; Ortiz, R. S.³; Ferrão, M. F.¹*

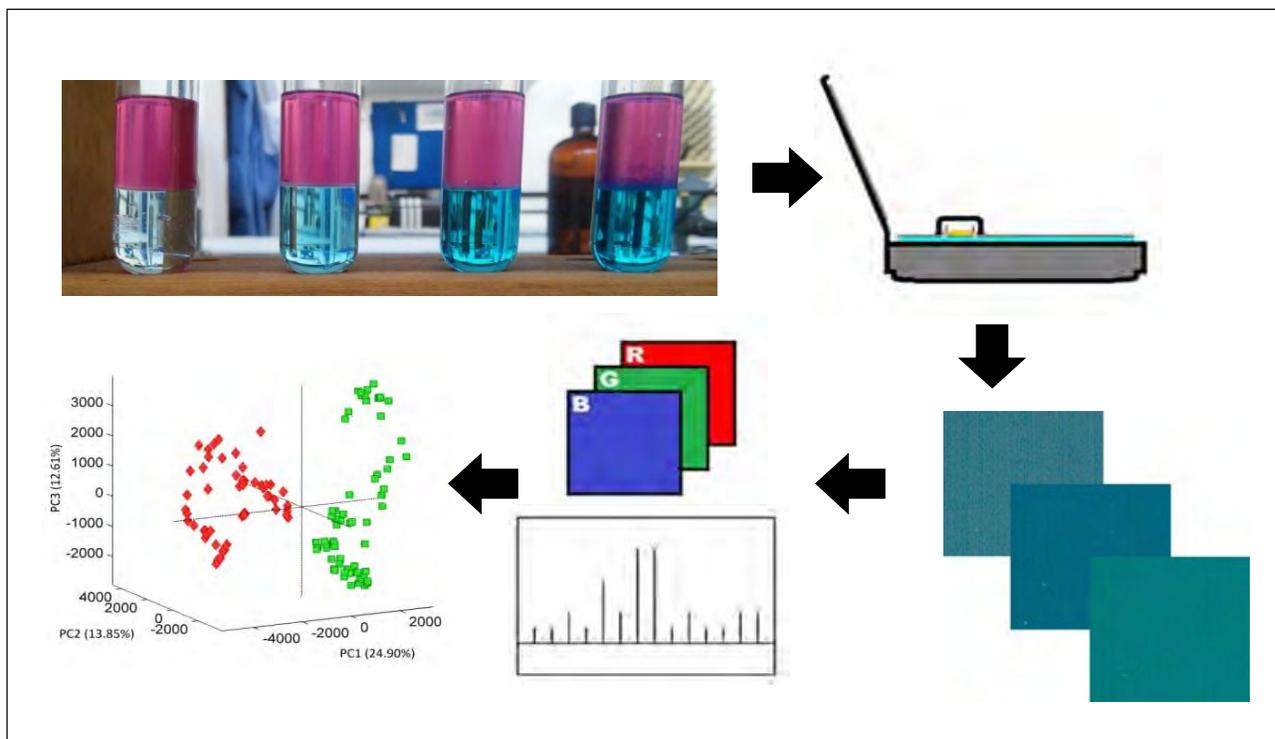
1. Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil
2. Faculdade de Farmácia, Laboratório de Análises e Pesquisas Toxicológicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil
3. Setor Técnico-Científico, Superintendência Regional do Departamento de Polícia Federal no Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

*e-mail: marcelocamarcelo@gmail.com

The Scott test is a method for screening hydrochloride cocaine in the field or in laboratory. This method consists in three steps: the reaction of the salt cocaine with cobalt thiocyanate in an aqueous/glycerin solution, the solution acidification with hydrochloric acid and an extraction with chloroform. The cobalt thiocyanate solution is pink and the reaction product is blue solid water insoluble and soluble in chloroform. The positive result for the Scott test is a blue organic phase, whereas a negative result is a colorless organic phase. Although the Scott test is highly specific, some adulterants of the drug cocaine, like lidocaine, can lead the test to a false positive. Also, some diluents, like powder milk, can lead to an inconclusive result because the formation of a purplish and emulsified solution. The objective of this work is evaluating the specificity of Scott test applied to salt cocaine samples by multivariate image analysis. Mixtures of seized salt cocaine, lidocaine and powder milk were made in different proportions and the Scott test in each mixture was performed. The chloroform solution was transferred to a glass bucket and the image was obtained through a commercial scanner. The image was obtained in 600dpi resolution. The RGB histogram was obtained by Chemostat¹. The principal component analysis (PCA) and the partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were performed. The scores of the first two principal components separate the cocaine mixtures of the false positives and inconclusive results. The PLS-DA, with two latent variables, classifies each sample correctly, with sensibility and specificity equal to 1 in positive or negative results. The loadings of the PCA and PLS-DA have shown a significant contribution of the three color channels in the classification. Therefore, the multivariate analysis of the RGB histogram can lead to removal of false positive and inconclusive results.

Referencias

[1] Helfer et. al., Quim. Nova, Vol. 38, No. 4, 575-579, 2015.



Determinación de materia grasa en hamburguesas de pollo empleando espectroscopia NIR (infrarrojo cercano), imágenes digitales y herramientas quimiométricas

Romeo F.^{1*}; Fernandes, D.D.S.²; Diniz, P.H.²; Araújo, M.C.U.²; Pistonesi, M.F.¹; Centurión, M.E.¹

1. Dpto de Química-INQUISUR, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
2. Dpto de Química-LAQA, Universidad Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Brasil.

*e-mail: flor_romeo@hotmail.com

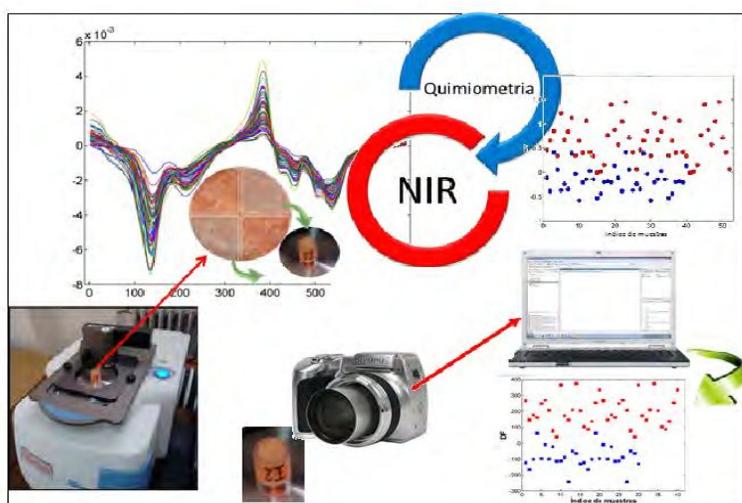
El contenido de materia grasa en hamburguesas depende fundamentalmente del tipo de carne empleada en su elaboración. El Código Alimentario Argentino, en su artículo 330, establece que la cantidad de grasa no puede superar el 20% de la masa total de la misma [1]. El objetivo de este trabajo fue comparar dos metodologías analítica no invasivas ni destructivas para establecer el contenido de grasa en hamburguesas de pollo, utilizando espectroscopia de infrarrojo cercano, imágenes digitales y herramientas quimiométricas. Se analizaron 66 muestras de hamburguesa de pollo, obtenidas en comercios de la ciudad de Bahía Blanca, Argentina, de diferentes lotes y fabricantes. Las imágenes fueron capturadas con una cámara digital Olympus Modelo SP-510 UZ. Una región, correspondiente al 85% de cada imagen obtenida, fue seleccionada y descompuesta en histogramas de color en escala de grises, RGB (rojo-verde-azul), HSI (Tono-Saturación-Intensidad) y combinaciones de los mismos. Los datos fueron analizados utilizando SIMCA (Modelado Suave Independiente por Analogía de Clases) y SPA-LDA (Algoritmo de las Proyecciones Sucesivas-Análisis Discriminante Lineal)[2]. El mejor resultado se obtuvo con SPA-LDA y con los datos en escala de grises + HSI.

Los espectros de reflectancia difusa en el infrarrojo cercano se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Thermo Scientific Modelo Nicolet® IS50 FT-IR. Los datos se pretrataron utilizando Savitzky Golay con ventana de 31 puntos. Los datos fueron evaluados utilizando PLS (Mínimos Cuadrados Parciales) e iSPA-PLS (Algoritmo de las Proyecciones Sucesivas para la selección de intervalo en Mínimos Cuadrados Parciales). Los mejores resultados fueron con iSPA-PLS en donde se obtuvo $RMSECV = 7,57\%$, $RMSEP = 4,02\%$.

De esta manera, se demostró que el uso de espectroscopia NIR e imágenes digitales asociadas con herramientas quimiométricas permite medir el contenido de grasa en hamburguesas de pollo en forma rápida y sin generar residuos químicos en comparación con los métodos de referencia empleados en la actualidad.

Referencias

- [1] Código Alimentario Argentino, Artículo 330 - Alimentos Cárneos y Afines, capítulo VI. http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo_VI.pdf. Acceso em 4 de maio de 2015.



Obtención de datos de orden superior con impresora 3D y Sikuli

Siano, G.*; Montemurro, M.; Goicoechea, H.

Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria Paraje “El Pozo” (Santa Fe)

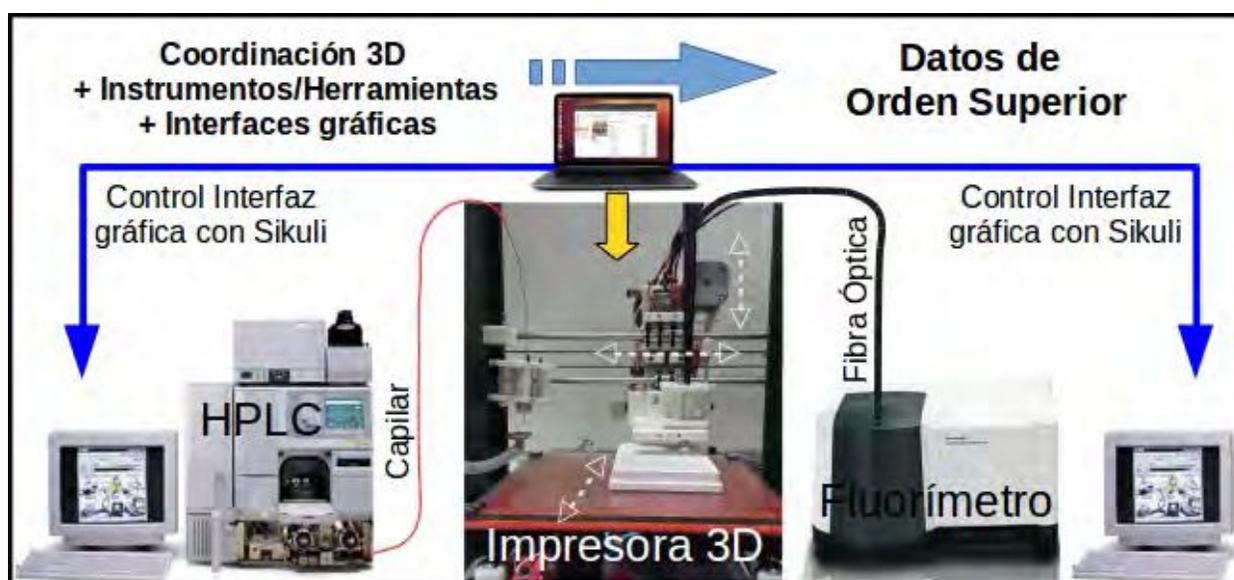
*e-mail: gabrielsiano@gmail.com

El ritmo del avance instrumental en campos analíticos conlleva un ritmo similar en la actualización de equipamientos y técnicas, con el objetivo de alcanzar exigencias cada vez mayores en términos de cifras de mérito. Para laboratorios con retrasos instrumentales respecto de la vanguardia analítica, esto supone dificultades técnicas y económicas. En ocasiones es posible evadir estas limitantes a través de estrategias que aumenten y combinen el potencial instrumental ya disponible, generando datos de orden superior con posterior asistencia quimiométrica [1,2]. Lo anterior implica adquirir accesorios (recolectores de muestras, lectores automáticos, softwares), propios de cada fabricante y con altos costos. La construcción y utilización de estos accesorios es notablemente dificultada por los fabricantes, a través de impedimentos estéricos (espacios de reacción específicos, conectores exclusivos), como también de código de programación desconocido. Aun conociendo el código, persistirá la dificultad en la transferencia hacia otros laboratorios que no posean exactamente el mismo equipo. Una solución que aspire a extenderse requiere ser independiente de fabricantes, hardwares y softwares.

El desarrollo reportado se basó en impresoras 3D de código abierto. El diseño e impresión de piezas plásticas permitió evadir limitantes estéricas. La electromecánica utilizada para coordinar los movimientos del cabezal de impresión fue adaptada para dirigir otras herramientas (capilar saliente de HPLC, fibra óptica desde fluorímetro, mangueras desde microbombas), logrando automatizar recolecciones, lecturas y dispensado de reactivos, con menor intervención del operario (error humano) y mayor repetibilidad. Las interfaces gráficas de los equipos fueron intervenidas mediante Sikuli [3], aplicación basada en reconocimiento de imágenes que permite automatizar tareas sin conocer el lenguaje propio de los equipos, ya que simula lo que realizaría un operario *in situ* mediante mouse y teclado. La utilidad del sistema se corroboró en base a resultados obtenidos luego de procesar un conjunto de muestras con múltiples quinolonas fluoradas en HPLC-EE.

Referencias

- [1] Escandar G, Goicoechea H, Muñoz de la Peña A, Olivieri A (2014). *Anal. Chim. Acta*, 806, 8-26
- [2] Alcaráz M, Siano G, Culzoni M, Muñoz de la Peña A, Goicoechea H (2014). *Anal. Chim. Acta* 809 (2014) 37-46
- [3] Yeh T, Chang T, Miller R (2009) *UIST '09 Proceedings* 183-192, ACM, New York



Cifras de mérito en calibración analítica multivariada: incertidumbre y límite de detección

Allegrini, F.; Olivieri, A. C.*

Instituto de Química Rosario (CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, 2000 Rosario, Argentina.

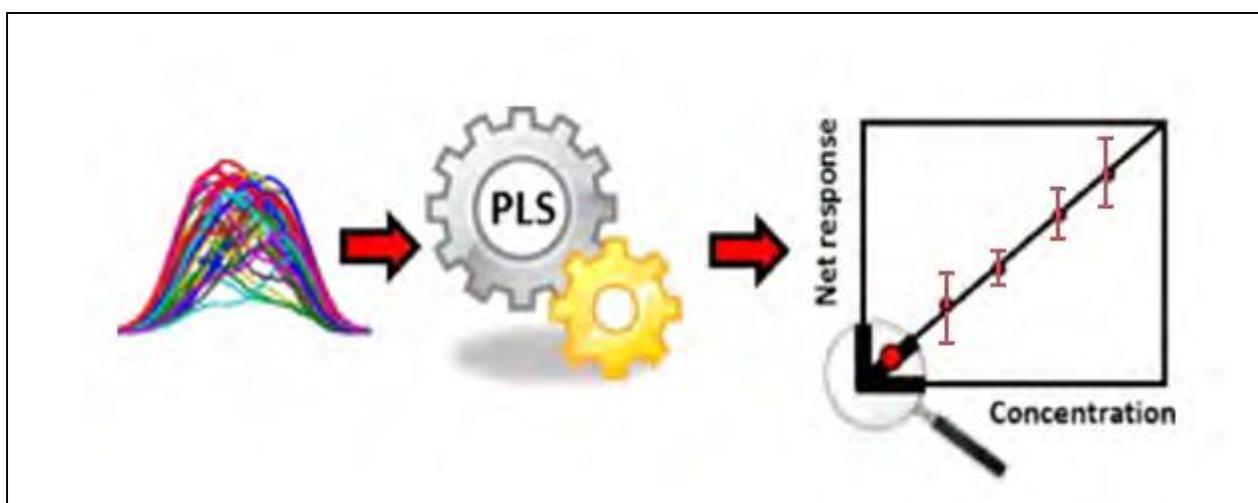
*e-mail: olivieri@iquir-conicet.gov.ar

En química analítica es de fundamental importancia desarrollar estimadores apropiados para las cifras de mérito que se utilizan para evaluar la calidad de las medidas [1]. Entre éstas, una de las más utilizadas por la comunidad analítica es el límite de detección (LOD) [2], que a la vez se sustenta en el cálculo de la incertidumbre o desvío estándar de predicción. Si bien en la calibración univariada los estimadores para estas cifras se encuentran definidos y aceptados por normas ISO y IUPAC, en el caso multivariado la situación no está completamente resuelta [3].

En el presente trabajo se investigaron y validaron, por medio de simulaciones y datos reales, un nuevo estimador del LOD y un esquema de estimadores de la incertidumbre para distintos tipos de ruido instrumental. Ambas propuestas combinan criterios matemático-estadísticos e interpretaciones que facilitan la comprensión de los modelos multivariados mayormente utilizados en química analítica [4]. En el caso del LOD, se propone un rango de valores, ya que este parámetro depende de la concentración de otros componentes de las muestras, además de la del analito de interés. Se presentan las ecuaciones para calcular los valores mínimo y máximo del LOD para una dada calibración.

Referencias

- [1] Danzer, K., & Currie, L. A. (1998). Guidelines for calibration in analytical chemistry. Part I. Fundamentals and single component calibration (IUPAC Recommendations 1998). *Pure Appl. Chem.*, 70, 93-1014.
- [2] Belter, M., Sajnóg, A., & Barańkiewicz, D. (2014). Over a century of detection and quantification capabilities in analytical chemistry - Historical overview and trends. *Talanta*, 129, 606-616.
- [3] Olivieri, A. C., Faber, N. M., Ferré, J., Boqué, R., Kalivas, J. H., & Mark, H. (2006). Uncertainty estimation and figures of merit for multivariate calibration: (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 78(3), 633-661.
- [4] Martens, H; Naes, T. *Multivariate calibration*; John Wiley: Chichester, 1989.



Estrategias en diseño de experimentos con muchos factores y respuestas

Sarabia, L.A.*; Ortiz, M.C.

Facultad de Ciencias de la Universidad de Burgos. Plaza Misael Bañuelos s/n 09001 Burgos (España)

*e-mail: lsarabia@ubu.es

El rendimiento de muchos procedimientos analíticos depende de factores experimentales. Por ello es imperativo obtener información sobre esta dependencia con la menor incertidumbre posible y con la máxima eficiencia. La metodología para esta tarea es el “Diseño de experimentos” cuyo núcleo es doble: i) Los criterios para definir operativamente la incertidumbre. ii) La incorporación del conocimiento que sobre los factores tiene el investigador. Bajo el nombre de diseño D-óptimo se tiene un procedimiento, muy flexible, que permite manejar ambos aspectos y elaborar estrategias experimentales “*a medida*” del problema en estudio. Así se elimina el riesgo de “adaptar” el problema a un diseño de experimentos estándar con pérdida de eficiencia, en ocasiones muy notable, particularmente si el número de factores crece y han de considerarse interacciones y/o curvaturas sobre la respuesta analizada.

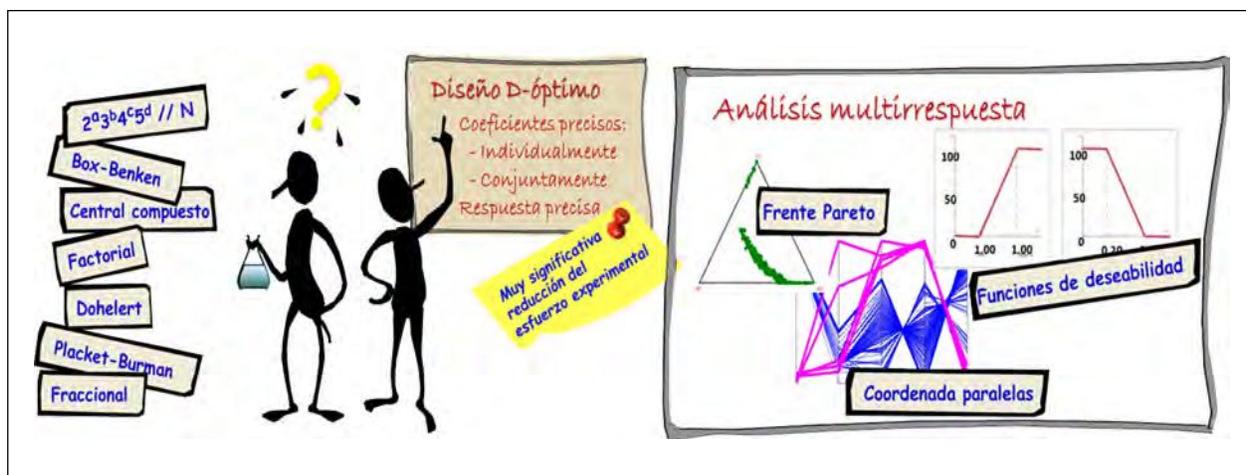
En esta comunicación se muestran dos problemas en los que se construye un diseño D-óptimo para establecer el efecto de cambiar los niveles de los factores [1,2] con una reducción del esfuerzo experimental del 85.4 y del 97.3 % respecto de un diseño factorial sin comprometer la incertidumbre en los resultados.

Una vez diseñado y ejecutado el experimento, el aspecto más relevante es el análisis de los resultados en busca de las condiciones que optimizan múltiples respuestas cuando entran en conflicto. En este sentido, junto a la función de deseabilidad (una selección “*a priori*” por parte del investigador) se muestra el potencial del frente Pareto de soluciones optimales [3] (una solución “*a posteriori*”) así como de las coordenadas paralelas [4]. La versatilidad del frente Pareto para manejar respuestas en conflicto permite flexibilizar aún más la obtención de diseños “*a medida*” [5,6].

Referencias

- [1] Pérez-Serradilla, J.A., Ortiz, M.C., Sarabia, L., Luque de Castro, M.D. (2007) *Anal. Bioanal. Chem.*, 388, 451–462.
- [2] Arroyo, D., Ortiz M.C., Sarabia, L.A., (2011) *J. of Chromatog. A*, 1218, 4487– 4497.
- [3] Ortiz M.C., Sarabia, L.A., Herrero, A., Sánchez, M.S. (2006) *Intell. Lab. Systems*, 83, 157–168.
- [4] Ortiz M.C., Sarabia, L.A., Sánchez, M.S., Arroyo, D. (2011) *Anal. Chim. Acta*, 687, 129–136.
- [5] Sánchez, M.S., Sarabia, L.A., Ortiz, M.C. (2012) *Analytica Chimica Acta*, 754, 39– 46.
- [6] Herrero, A., Reguera, C., Ortiz, M.C., Sarabia, L., Sánchez, M.S. (2014) *J. of Chromatog. A*, 1370 187–199.

Agradecimiento



Se agradece la financiación del MINECO al proyecto de CTQ2014-53157-R.



Sección Separaciones Analíticas

Determinación de AFM1 en leche por UHPLC MS/MS

Michlig, N.; Repetti, M.R.; Magni, F.; Demonte, L.; De Jesús, J.J.; Beldoménico, H. R.*

Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos (PRINARC), Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santa Fe, Argentina

*e-mail: nicomichlig@gmail.com

Las micotoxinas son los mayores contaminantes de productos de cosecha utilizados como alimento de animales en la producción lechera. Cuando el ganado consume alimentos contaminados con micotoxinas éstas pueden acumularse en músculos o excretarse con la leche. La mayor preocupación en leches, dado su carácter universal como alimento, es la presencia de aflatoxina M1 (AFM1) que es el metabolito hidroxilado de la aflatoxina B1, una toxina producida por hongos del género *Aspergillus*. La elevada toxicidad de la AFM1 debido a su potencial carcinogénico ha llevado al establecimiento de límites máximos de residuo (LMRs) muy bajos: $0,5 \mu\text{g/L}^{-1}$ (Estados Unidos y MERCOSUR) y $0,05 \mu\text{g/L}^{-1}$ (Unión Europea). Estos excepcionalmente bajos límites y las crecientes demandas de control para garantizar la inocuidad de los alimentos, requieren metodologías analíticas selectivas, muy sensibles y que brinden certeza en la identificación, la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa, se ha perfilado como una técnica de primera adopción para los mencionados fines.

Las técnicas preparativas de extracción y limpieza para eliminar interferentes en matrices complejas (leche) continúan siendo una opción elegible para mejorar la performance del sistema cromatográfico. Sobre la base de dos técnicas preparativas para la determinación de AFM1 en leche cruda bovina que emplean columnas de inmovilización (IAC) en un caso y el método QuEChERS en el otro, que han sido optimizadas en el laboratorio, el presente trabajo describe los estudios efectuados sobre distintas condiciones cromatográficas y espectrométricas de masa conducentes a alcanzar sensibles mejoras en la determinación por UHPLC-MS/MS.

Se presentan los resultados del comportamiento del sistema, los principales parámetros analíticos, experimentos de calibración, efecto matriz observado y los resultados del análisis de muestras de leches reales.

Referencias

- [1] Chen, W-L.; Hsu, T-F.; Chen, C-Y. 2011. *J. of AOAC Int.*, 94-3, 872-877.
- [2] Michlig, N. y col. 2013. VII CLaMicotox., Rio Cuarto, Argentina.

Determinación de veintisiete principios activos de uso veterinario en cama de pollo usando datos multidimensionales en cromatografía líquida

Teglia, C.M.*; Culzoni M.J.; Goicoechea, H.C.

Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral-CONICET. C.C 242, S3000ZAA, Santa Fe, Argentina.

*e-mail: carlategla@gmail.com

La cama de pollo es una mezcla de estiércol y materiales fibrosos como aserrín, paja y cáscara de granos. Se utiliza principalmente como abono [1,2] y, en menor medida, como alimento para rumiantes, lo que la convierte en potencial contaminante, con riesgos para la salud y la vida silvestre. En líneas generales, entre el 10 y 40 % de los medicamentos empleados para uso veterinario son excretados.

En el presente estudio se determinaron coccidiostatos, antiparasitarios, antiinflamatorios, antihistamínicos, antimicrobianos, hormonas, fármacos del aparato digestivo y respiratorio, ansiolíticos y plaguicidas que se utilizan en la producción avícola y ganadera.

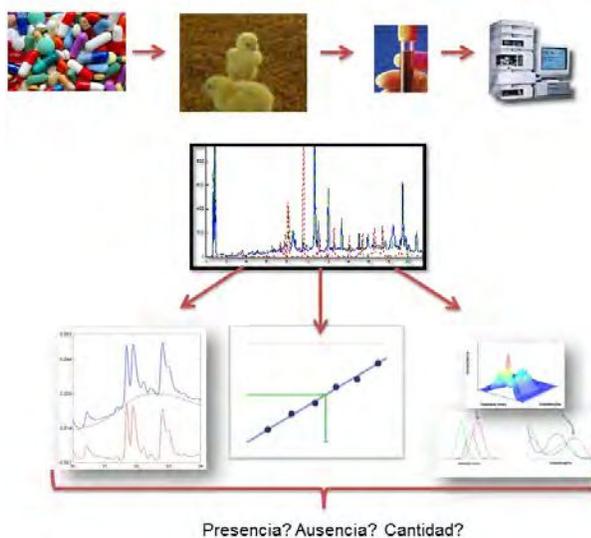
El método cromatográfico se optimizó utilizando una columna ZORBAX Eclipse XDB-C18 de 4.6 x 50 mm con partículas de 3.5 μm de diámetro. Para permitir la resolución de la mayoría de los analitos se trabajó utilizando un gradiente de elución, con una fase móvil inicial de buffer fosfato de sodio 10 mM pH: 3.50:metanol:acetonitrilo (95:2.5:2.5), que se mantiene por 1 minuto. Posteriormente se aumentan las proporciones de solventes hasta llegar a 80% en un tiempo de 18 minutos, condición que se mantiene 3 minutos, para luego regresar a las condiciones iniciales, generando un tiempo final de corrida de 25 minutos. La velocidad de flujo se mantuvo en 0.65 mL min^{-1} y la temperatura se fijó en 40 °C. Para la extracción de los analitos se trabajó sobre la muestra sólida, utilizando acetonitrilo:metanol (50:50) como mezcla extractante.

Para la obtención de los resultados se trabajó con una muestra blanco y se utilizó corrección de línea de base, calibración univariada para los analitos resueltos y calibración de segundo orden para los analitos no resueltos entre ellos o con las interferencias propias de la matriz.

A continuación, se analizarán muestras de diferentes procedencias, previéndose encontrar una o más de las sustancias estudiadas.

Referencias

- [1] Markou, G. (2015) *Bioresour. Technol.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.067>.
[2] Cook K.L. Cook, Rothrock M.J., Eiteman M.A., Lovanh N., Sistani K. (2011) *J. Environ. Manage.*, 92, 1760–1766



Columnas capilares para Cromatografía Gaseosa. Desarrollo tecnológico.

Menestrina, F.; Ronco, N.R.; Romero, L.M.*; Castells, C.B
LIDMA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, calle 115 y 49. La Plata. Argentina.

*e-mail: lromero@quimica.unlp.edu.ar

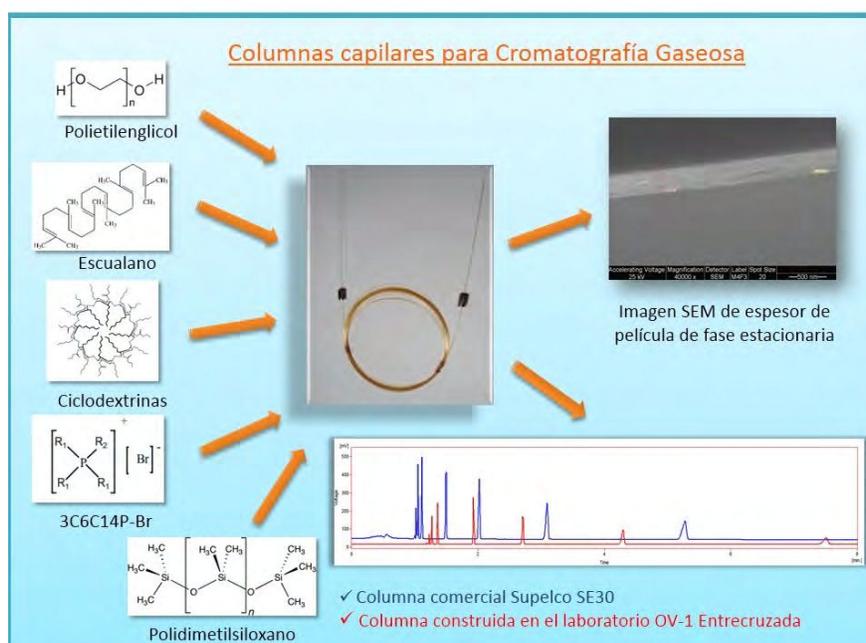
La evolución de la cromatografía gaseosa ha tenido un significativo avance a partir del advenimiento de las columnas capilares desde hace varias décadas. Las dos principales metodologías desarrolladas para su construcción se basan en procedimiento dinámico y estático [1].

En este trabajo se presenta una metodología de construcción de columnas capilares de sílice fundida utilizando el método estático con deposición de película de espesor controlado de fase estacionaria a partir de una solución de la misma preparada en un solvente de bajo punto de ebullición que es evaporado por temperatura y no por vacío como tradicionalmente se ha venido realizando, para lo cual se dispone de un horno especialmente adaptado para tal fin. La preparación de soluciones de diferentes concentraciones permite variar el espesor del film de fase estacionaria depositada en la pared del capilar. Se han construido columnas capilares conteniendo poli(oxietileno) (Carbowax), fases no polares como escualano sobre una superficie pre-tratada para la inyección de alcoholes alifáticos [2], polidimetilsiloxano, polidimetilsiloxano con terminales vinílicas, posteriormente entrecruzadas, y columnas quirales conteniendo permetil- β -ciclodextrina (PM- β -CD) en Carbowax 20M (C20M), en SE-30, y en SE-54 y conteniendo Lipodex E [3]. Recientemente se han construido columnas con un líquido iónico, bromuro de trihexiltetradecilfosfonio (3C6C14P-Br). Estas columnas han sido evaluadas cromatográficamente a través de parámetros como eficiencia, cubrimiento, simetría de picos y se las ha comparado con columnas comerciales de características geométricas similares por ejemplo, PM- β -CD al 30% en C20M (β PWX30) vs. Hydrodex β -PM, una columna conteniendo % Lipodex E (de 0 a 26% v/v) en comparación con una columna comercial LIPODEX-E, encontrando que los platos teóricos por unidad de longitud medidos son comparables o superiores a las columnas comerciales de igual geometría.

El método de construcción de columnas es relativamente rápido y por sobre todo permite autonomía en cuanto a disponibilidad de columnas diseñadas con diversas fases estacionarias a un bajo costo.

Referencias

- [1] Alexander, G.; Garzó, G.; Pályi, G. (1974). *J. Chromatogr.*, 91, 25-37.
[2] Tascon, M.; Romero, L.M.; Acquaviva, A.; Castells, C.B. (2013). *J. Chromatogr. A*, 1294, 130-136.
[3] Osorio Grisales, J.; Lebed, P.; Keunchkarian, S.; González, F.R.; Castells, C.B. (2009), *J. Chromatogr. A*, 1216, 6844-6855.



Nuevo Método para la Determinación de Perfiles Elementales por ICP-MS en Fracciones Proteicas de Líquido Sinovial.

Moyano, M. F.; Mariño Repizo, L.; Acosta, M.; Martínez, L. D.; Gil, R. A. *

Instituto de Química San Luis (INQUISAL-CONICET). Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, CP 5700, Argentina..

*e-mail: ragil@unsl.edu.ar

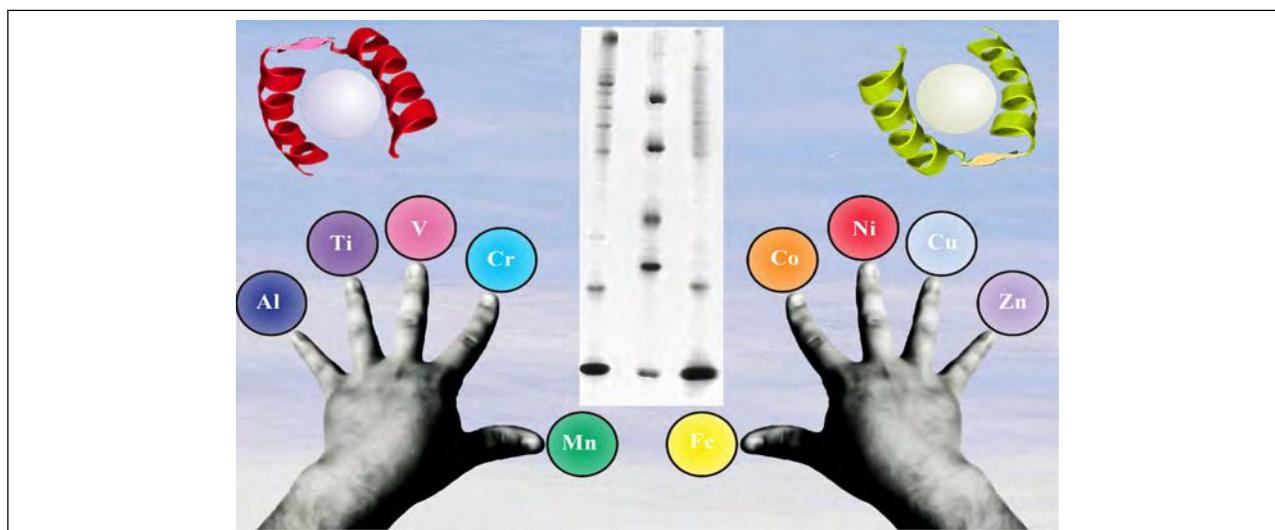
Los oligoelementos actúan como cofactores enzimáticos en el organismo y se encuentran a nivel de trazas, la deficiencia de estos se vincula con ciertas patologías [1]. Algunos estudios han estimado el rol de los oligoelementos en la etiología y patogénesis de la artritis reumatoide (AR), analizando concentraciones de elementos en el líquido sinovial (LS) de pacientes con AR [1]. Por esto, la identificación y detección de metaloenzimas (ej: ceruloplasmina) presenta un marcado interés en la actualidad². La determinación elemental de trazas en fluidos corporales es un protocolo ampliamente utilizado. Actualmente la medición mediante plasma acoplado inductivamente con detección de masas (ICPMS) se destaca por sus numerosas ventajas [1,3].

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un método preciso, sensible y robusto para la determinación de perfiles elementales por ICPMS en fracciones proteicas de líquido sinovial humano separadas por electroforesis. Se realizó la separación proteica con electroforesis en gel de poliacrilamida no desnaturizante, *Native-Page* (NPAGE). Las fracciones obtenidas fueron disueltas, diluidas y posteriormente analizadas por ICPMS. El procedimiento de análisis elemental fue efectivo, basado en evitar la inestabilidad del plasma y minimizar los inconvenientes del instrumental de ICPMS. NPAGE permitió la separación de proteínas sin la disociación de los elementos unidos a fracciones [2]. La exactitud del método propuesto fue verificada analizando muestras enriquecidas, así como también, comparando los resultados con muestras tratadas en forma convencional mediante digestión ácida con microondas. Con el uso combinado de ambas técnicas (NPAGE/ICPMS), se lograron definir perfiles elementales y su distribución bioquímica en LS.

El método desarrollado cuenta con la elevada sensibilidad propia del análisis por ICPMS y las ventajas de la separación electroforética de N-PAGE: mínimo volumen de muestra, bajo costo, alto rendimiento, y eficiente separación. La información obtenida es potencialmente importante para dilucidar el rol que los oligoelementos tienen en la fisiopatología de la enfermedad.

Referencias

- [1] Yazar, M.; et al (2005). *Biol Trace Elemen Res*, 106, 123-132.
- [2] Shingo, S.; et al (2013). *Analyst*, 138, 6097-6105.
- [3] Mingming, S. et al (2012). *Metallomics*, 4, 244-252.



Nuevos sólidos híbridos para sistemas de preconcentración dinámicos.

Minaberry, Y.; Tudino, M*

Laboratorio de Análisis de trazas, DQIAyQF-INQUIMAE, FCEN, UBA. Ciudad Universitaria, PabellónII. Tercer piso

*e-mail: tudino@qi.fcen.uba.ar

Los sólidos híbridos mesoporosos (SHM) despiertan gran interés en química analítica debido a su utilidad para aislar y preconcentrar diferentes compuestos en sistemas en flujo basados en extracción en fase sólida. Sin embargo, las condiciones dinámicas de operación de estos sistemas obliga al diseño de materiales tales que, a la eficiencia de retención del analito y facilidad de elución, sumen la ausencia de sangrado o de obstrucción al movimiento de fluidos [1, 2].

Sobre esta base se desarrollaron tres materiales constituidos por: 1) PVA (polivinil alcohol) - Amberlite IR 120 (Na) - SHM de base sílica modificado con aminopropilos; 2) Amberlite IR 120 (Na) y el mismo SHM que en 1); 3) sólo el SHM. Los sólidos fueron sintetizados en el laboratorio y caracterizados utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de rayos X dispersiva en energía (EDAX) y microanálisis (composición elemental), y desorción de gases (área superficial y porosidad). Utilizando soluciones de ng/mL de Cd(II) como analito blanco y un sistema en flujo *off-line* con detección por horno de grafito (GFAAS), se evaluó el desempeño de los tres sólidos como material de empaquetado de mini-columnas interpuestas en la línea de flujo.

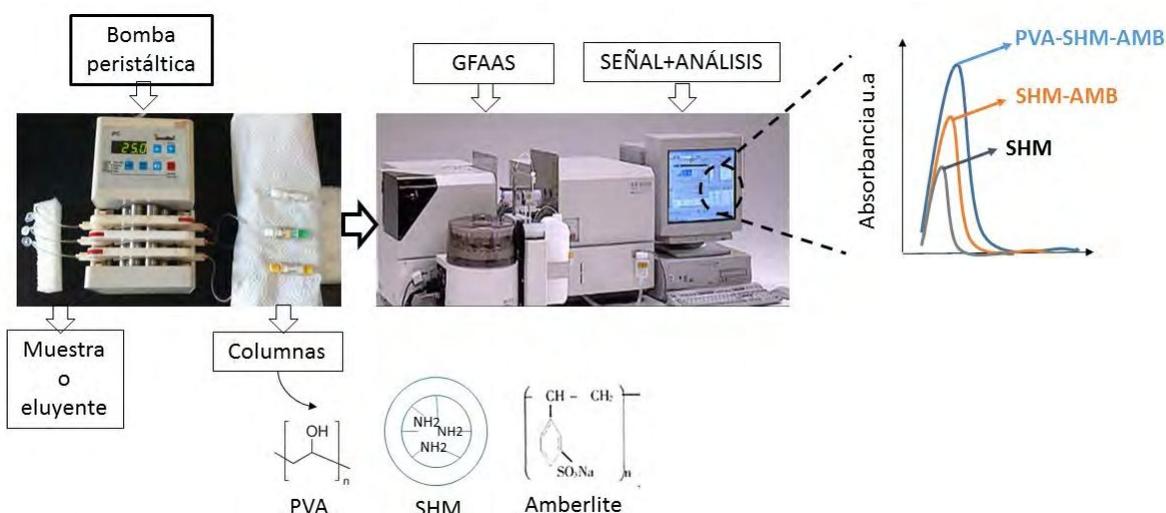
Se utilizaron columnas de acrílico de 50 μ L de volumen de lecho con cargas de 0,015g de cada uno de los sólidos. Se optimizaron las variables operativas: pH, volumen y caudal de muestra, tipo de eluyente, volumen y caudal de elución, volumen de inyección en el GFAAS.

Se encontró que el primero de los sólidos (PVA-Amberlite-SHM) mostraba una performance en términos de cifras de mérito muy superior a los restantes. Para este sólido no se observaron obstrucciones a la carga de muestra en condiciones dinámicas ni sangrado. Ambos atributos permitieron aumentar el tiempo de vida útil del relleno sin cambios de sensibilidad.

Se mostrarán los resultados obtenidos y una discusión sobre los mecanismos de retención/elución para cada uno de los sólidos en relación con su desempeño analítico.

Referencias

- [1] Kim ,M and Tudino, M. (2010). *Talanta*,82, 923-930.
[2] Kim ,M and Tudino, M. (2009). *Talanta*, 79, 940-946.



Desarrollo de un método electroforético para la separación y caracterización de nanopartículas de plata

González F¹, A.J.¹; Cerutti I.²; Springer, V.H. ^{*1}; Girotti S.²;
Centurión, M.E.¹; Di Nezio, M.S.¹; Pistonesi M.F.¹

1. Dpto. de Química, INQUISUR (UNS-CONICET), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 (B8000CPB), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
2. Alma Mater Studiorum, Università di Bologna, Via Zamboni, 33 - 40126 Bologna, Italia.

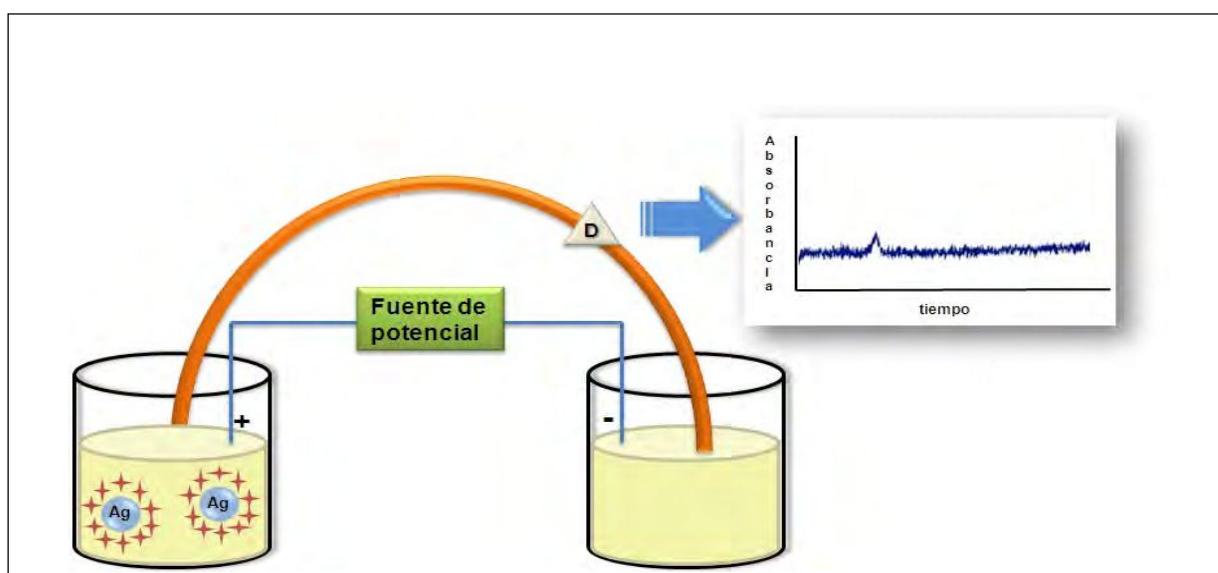
* valeria.springer@uns.edu.ar

Las partículas de tamaño nanométrico han generado notable repercusión por su amplia aplicación en diversas áreas de la ciencia debido, principalmente, a sus propiedades excepcionales. En particular, las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas están determinadas por el tamaño y la forma de las mismas, como así también por el medio en el que se encuentran [1]. Aunque existe una gran variedad de técnicas para la caracterización de nanopartículas, la electroforesis capilar (EC) surge como una alternativa útil a las comúnmente empleadas teniendo en cuenta la rapidez de análisis y el mínimo consumo de reactivos y muestras necesarios, lo cual conlleva menores costos de análisis [2].

En este trabajo se presenta un método electroforético sencillo CE-DAD para la caracterización de nanopartículas de plata (AgNPs) en función de su tamaño. Para ello, se evaluaron las condiciones operacionales, tales como tiempo de inyección (5 – 15 s), voltaje (10 – 25 kV) y temperatura de separación (15 – 25°C), empleando mezclas de borato de sodio-dodecilsulfato de sodio a distintos pH (7,5 – 10,0) como medio de separación. Se analizaron muestras de AgNPs sintetizadas con miel (la cual actúa naturalmente como agente reductor y estabilizante) empleando una solución de AgNO_3 0,150 mM como precursor y trabajando a pH 5,0 y pH 10. Los mejores resultados, evaluados en términos de tiempo de migración y área de pico, se obtienen utilizando una solución compuesta por borato de sodio 20 mM/dodecilsulfato de sodio 20 mM a pH 8,5 y las siguientes condiciones: inyección hidrodinámica de la muestra: 10 s, voltaje de separación: 20 kV y temperatura de separación: 20°C. De esta manera se obtuvieron los picos electroforéticos correspondientes a las AgNPs, para ambas muestras estudiadas, en un tiempo de análisis menor a 7 minutos, lo cual permitirá posteriormente la caracterización de las AgNPs en estudio.

Referencias

- [1] Cao, G. *Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties, and Application*, 2004, Imperial College Press, London, UK.
- [2] Ban, E; Yoo, S.Y; Song, E.J. (2015) *Talanta*, 14, 15–20.



Extracción en fase sólida en línea para electroforesis capilar acoplada a detección por espectrometría de masa de alta resolución.

Tascon, M.¹; Benavente, F.²; Gagliardi, L.G.^{1*}

1. Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Universidad Nacional de La Plata, Calle 115 esq. 47 (1900), La Plata, Argentina.
2. Departamento de Química Analítica, Instituto de Investigación en Nutrición y Seguridad Alimentaria, INSA-UB, Universidad de Barcelona, Calle Martí i Franqués 1-11 (08028), Barcelona, España

*e-mail: leogagliardi@quimica.unlp.edu.ar

La extracción en fase sólida es una técnica muy empleada para concentrar y/o separar analitos de interés respecto de muestras reales. El armado de microcartuchos en línea al capilar de separación de electroforesis permite reunir los beneficios de la extracción con la automatización y bajo consumo de reactivos de los instrumentos de electroforesis capilar convencionales. Además, la posibilidad de utilizar técnicas de detección por espectrometría de masa de alta resolución incrementa considerablemente la sensibilidad y la selectividad de la detección [1].

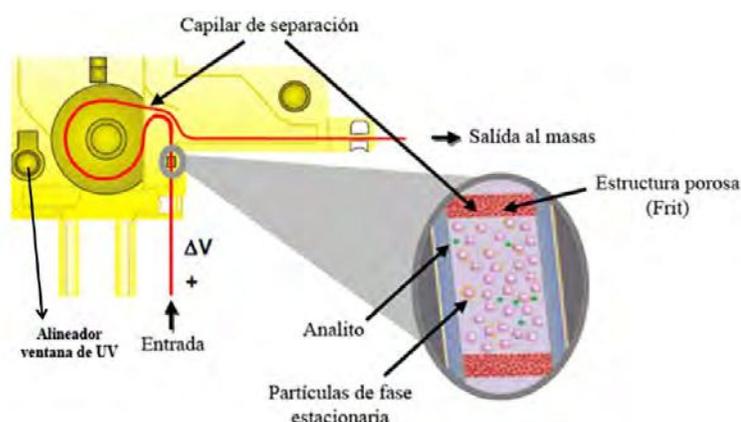
En este trabajo se realiza la pre-concentración en línea utilizando C18 como fase estacionaria, separación por electroforesis capilar en zonas, y posterior detección por espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo (C18-SPE-CE-ESI-TOF-MS). Se utiliza un grupo de seis alcaloides de la familia de los harmanos que son especialmente conocidos por sus propiedades como fármacos antidepresivos por ser inhibidores de la enzima monoamina oxidasa tipo A (IMAO-A), la cual cataliza la desaminación oxidativa de aminas biogénicas y neurotransmisores. En combinación con otros alcaloides se potencia su efecto. Tal es el caso del conocido preparado *Ayahuasca* que combina extractos vegetales que contienen estos harmanos como IMAO con alcaloides alucinógenos.

Debido a su importancia farmacológica, se estudió el contenido de estos alcaloides en muestras de *Undaria pinnatifida*, un alga originaria de las costas de Japón y que es invasora de los ambientes subacuáticos de las costas Patagónicas. La determinación y cuantificación de estos compuestos en esas algas resultaría de importancia tanto para su potencial farmacológico si se encuentran a altas concentraciones, como para su consumo en como alimento si las concentraciones se encuentran por debajo de los valores permitidos.

En este estudio se lograron factores de preconcentración de hasta 10.000 veces respecto a métodos de electroforesis capilar acoplado a espectrometría de masa (CE-MS) [2] tanto en muestras estándar como muestras reales, y unas 500.000 veces respecto a métodos convencionales de electroforesis capilar con detección ultravioleta (CE-UV) [3].

Referencias

- [1] Medina-Casanellas, S., E. Domínguez-Vega, F. Benavente, V. Sanz-Nebot, G. W. Somsen, G. J. de Jong, *J. Chromatogr. A* 2014, 1328, 1–6.
- [2] Tascon, M., F. Benavente, V. Sanz-Nebot, L. G. Gagliardi, *Anal. Bioanal. Chem.* 2015, DOI 10.1007/s00216-015-8579-4.
- [3] Tascon, M., Desarrollo de Sistemas de Preconcentración “on-Line” Para Análisis de Muestras de Interés Biológico Mediante Electroforesis Capilar, Universidad Nacional de La Plata, 2015.



Determinación de PAHs nitrados y oxigenados en aguas mediante extracción líquido-líquido dispersiva y determinación por cromatografía líquida/espectrometría de masas en tándem

Guiñez, M*; Martínez, L; Cerutti, S

Instituto de Química de San Luis (CCT San Luis). Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Avenida Ejército de los Andes 950-Bloque III, San Luis, C.P. 5700, Argentina.

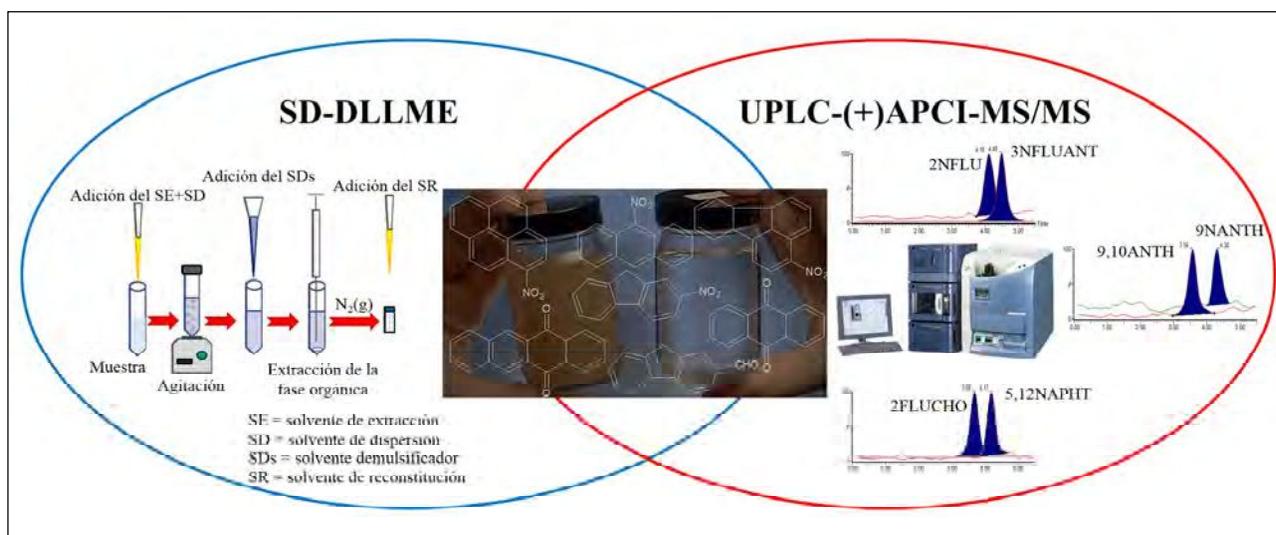
*e-mail: maevelinaguinez@gmail.com

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos nitrados (NPAHs) y oxigenados (OPAHS) son compuestos orgánicos persistentes que se acumulan principalmente en sedimentos y partículas atmosféricas. La presencia de estos compuestos en agua procedente de diversas fuentes se debe mayoritariamente a residuos industriales, vertidos de contaminantes y/o deposiciones atmosféricas. Por la elevada estabilidad y toxicidad para los seres vivos, la baja concentración en las que se encuentran y la complejidad de las muestras ambientales, la determinación de NPAHs y OPAHS es de suma importancia [1,2].

En este trabajo se desarrolló una metodología novedosa para la extracción y preconcentración en muestras ambientales de agua de los siguientes derivados de PAHs: 1-nitropireno, 2-nitrofluoreno, 3-nitrofluoranteno, 9-nitroantraceno, 5,12-naftacenoquinona, 9,10-antracenoquinona y 2-fluorencarboxialdehído, basada en la microextracción líquido-líquido dispersiva con posterior demulsificación asistida por solvente (SD-DLLME). La determinación se realizó mediante cromatografía líquida de ultra elevada resolución (UPLC) acoplada a un sistema de ionización química a presión atmosférica, en modo positivo, asociado a un espectrómetro de masas en tándem ((+)APCI-MS/MS). Asimismo, se optimizaron las variables preponderantes para la SD-DLLME de los analitos estudiados, evaluándose entre otros: volumen de muestra, tiempo de agitación, naturaleza y volumen del solvente extractante, del dispersante y del demulsificante. El método desarrollado presentó límites de detección cercanos a 25 ng L^{-1} y una reproducibilidad (RSD %) < 7,3 % realizada durante 3 semanas para este nivel de concentración; las recuperaciones fueron entre 85 y 100% para la mezcla de analitos. El método se aplicó satisfactoriamente a la determinación de NPAHs y OPAHS en muestras de agua de consumo humano y de agua recolectadas en zonas de elevado tránsito vehicular. La metodología propuesta constituye una herramienta sensible, selectiva, sencilla, rápida y amigable con el ambiente, características de suma importancia para la aplicación a investigaciones futuras de monitoreo de derivados de PAHs en diversas matrices de importancia ecotoxicológica.

Referencias

- [1] Di Filippo, P; Riccardi, C; Pomata, D; Gariazzo, C; Buiarelli, F; (2011). *Water, Air, & Soil Pollution*, 211 (1-4), 231-250.
[2] Kocúrová, L; Balogh, I; Šandrejová, J; Andruch, V; (2012). *Microchemical Journal*, 102, 11-17.



Electrodos serigrafiados de carbono modificados con nanotubos o grafeno para la determinación simultánea de melatonina y serotonina

Gomez, F.J.V.^{1,2*}; Martín, A.¹; Silva, M.F.²; Escarpa, A.¹

1. Departamento de Química Analítica, Físico-Química y Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad de Alcalá, 28871 Alcalá de Henares, Madrid, España.

2. Grupo de Química Analítica Verde (GQAV-IBAM), Universidad Nacional de Cuyo, CONICET, Mendoza, Argentina.

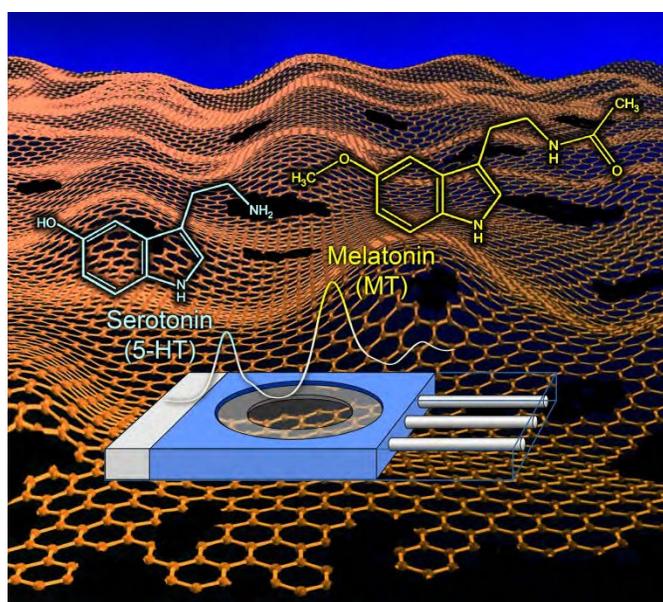
*e-mail: federicogomez@conicet.gov.ar

Melatonina (MT, N-acetil-5-metoxitriptamina) es una indolamina ampliamente distribuida en la naturaleza, producida por organismos unicelulares, plantas, hongos y animales. En vertebrados es sintetizada principalmente por la glándula pineal y secretada al torrente sanguíneo mayormente durante la noche. Además de la actividad hormonal, se ha demostrado en innumerables publicaciones que es un antioxidante eficaz, presenta actividad inhibitoria sobre algunas formas de cáncer y muestra efectos beneficiosos sobre los trastornos neuronales. En 1995 fue encontrada en plantas superiores incluyendo frutos y semillas. Estudios han indicado que triptófano (Trp) es el precursor común para melatonina (MT) y serotonina (5-HT) [1, 2]. El rol fisiológico de esta hormona en plantas todavía no se conoce íntegramente.

En el presente trabajo se han utilizado nanotubos de pared simple (SWCNT), nanotubos de pared múltiple (MWCNT) y grafeno para la modificación de electrodos serigrafiados de carbono (CSPEs) y determinación simultánea de melatonina (MT) y serotonina (5-HT). Se exploraron 2 grupos de CSPEs, el primer grupo incluyó electrodos comerciales de SWCNT, MWCNT y grafeno; el segundo grupo incluyó electrodos modificados en el laboratorio con SWCNT, MWCNT, nanocintas de grafeno oxidado y reducido. Los nanomateriales de carbono aumentaron el área electroactiva en el siguiente orden: CSPE <MWCNTs <SWCNTs <grafeno. Esto permitió la determinación simultánea de 5-HT y MT a los potenciales de trabajo de +50 mV y +390 mV (vs. Ag), respectivamente. El uso de nanomateriales de carbono, en particular de nanocintas de grafeno oxidado para la modificación de los CSPEs, representa una excelente herramienta para la detección de estas moléculas en pequeños volúmenes de muestra, respetando los principios de la química verde.

Referencias

- [1] S.J. Murch, S. KrishnaRaj, P.K. Saxena, *Plant Cell Rep.* 19 (2000) 698.
- [2] F.J.V. Gomez, I. Gatica-Hernández, S. Cerutti, M.F. Silva. *Microchem. J.* 123 (2015) 22.





Sección Preparación de Muestras

Renewable solid phase extraction for sample preparation: the bead injection concept

Segundo, MA^{1*}; Peixoto, PS¹; Barreiros, L¹; Springer, V^{1,2}; Avena, M²

1. UCIBIO, REQUIMTE, Departamento de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Rua de Jorge Viterbo Ferreira, 228, 4050-313 Porto, Portugal.
2. INQUISUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.

*e-mail: msegundo@ff.up.pt

One of the major problems upon automation and integration of sample treatment with analytical techniques is the robustness and repeatability of currently available approaches. This is an important issue in sample treatment prior to chromatographic analysis, where packed bed columns are applied to selectively retain analytes that are further desorbed using the mobile phase itself or appropriate solvents. Nevertheless, these columns are susceptible to fouling and contamination after the processing of consecutive samples, especially those comprising complex matrices.

In this context, the bead injection (BI) concept, proposed in the 1990s by JardaRuzicka [1], aims the automation of solid-phase chemistry with the possibility of renewal through microfluidic handling of beads. The beads can be carriers of different (bio)chemical moieties, fostering the development of sensors for enzymatic and immunochemical assays. Moreover, solid-phase extraction (SPE) procedures can be simply implemented and miniaturized using the BI concept within a lab-on-valve (LOV) device. Due to the mesofluidic scale of LOV channels, compatibility with real-world samples is higher when compared to microfluidic devices [2].

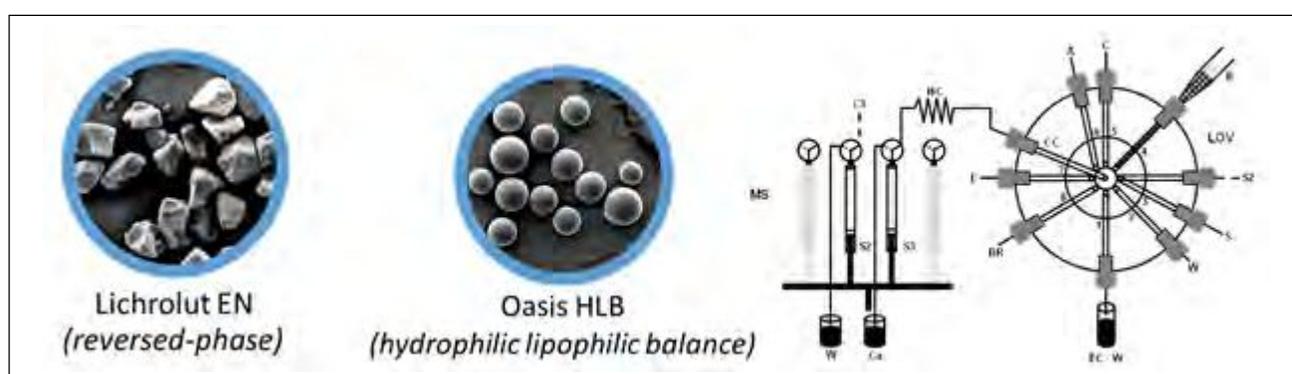
In the present communication, the main advantages of BI-LOV-SPE schemes will be critically addressed, namely (1) the automatic renewal of sorbent, without any intervention of operator or replacement of devices or physical parts of the system, so as to circumvent the progressive deactivation and tighter packing of permanent in-line SPE cartridges; and (2) the accurate metering of sorbent and eluate quantities by resorting to bi-directional programmable flow, along with the possibility of introducing the eluate in other instrument/device (e.g. liquid chromatograph) for further processing and analysis. Application to real samples in environmental, food and biological areas will be highlighted, emphasizing the potential of this approach towards Green Analytical Chemistry.

References

- [1] Ruzicka, J; Scampavia, L. (1999). *Analytical Chemistry*, 71, 257A-263A.
- [2] Miró, M; Oliveira, HM; Segundo, MA(2011). *TrACs – Trends in Analytical Chemistry*, 30, 153-164.

Acknowledgements

L. Barreiros thanks FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) and POPH (Programa Operacional Potencial Humano) for grantSFRH/BPD/89668/2012.P. Peixoto thanks the CAPES, CienciasemFronteiras program for financial support through grant BEX 9532/13-7. Authors also acknowledge financial support from the European Union (FEDER funds through COMPETE) and National Funds (FCT) through project UID/Multi/04378/2013.



A nanomaterial for preconcentration of arsenic using magnetic solid phase extraction

Costa Ferreira, S L^{1,2}; Andrade, H M C^{1, 2}; Fiuza Jr., R A^{1,2}; Cruz Junior, R A^{1,2},
Assis Felix, C S^{1, 2}; Dos Santos, G O^{1,2}

1 - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil, 40170-290.

2 - INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil, 40170-290.

*e-mail: slcf@ufba.br

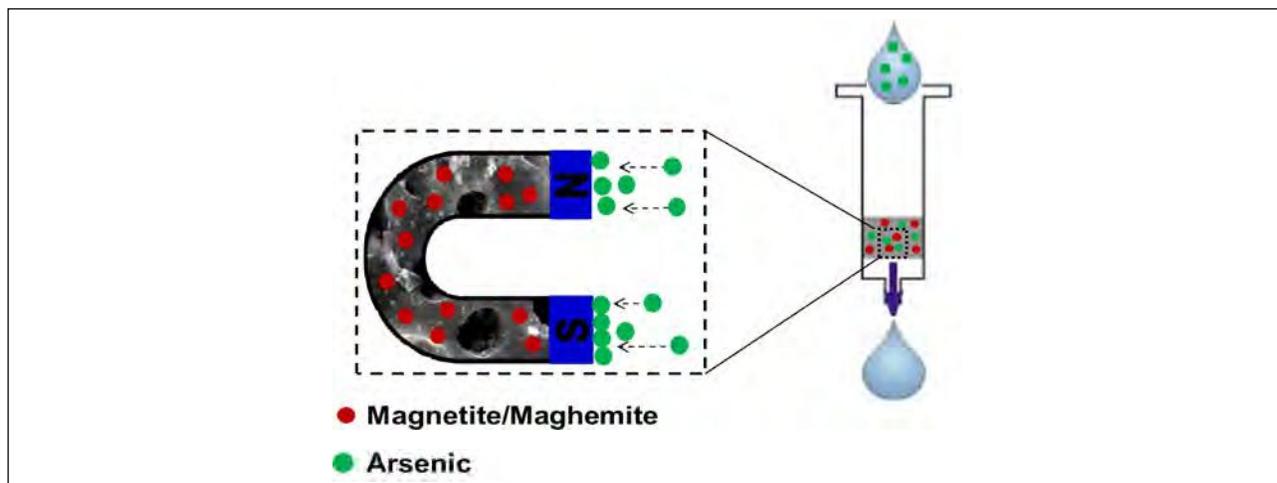
Solid phase extraction (SPE) techniques based on the use of magnetic adsorbents have been successfully used for preconcentration and removal of trace amounts of hazardous metals from wastewater [1]. This paper describes the preparation and characterization of magnetic nanoparticles finely dispersed on an activated carbon (Reagent). The iron oxide nanoparticles were directly synthesized on the activated carbon surface using 6.1 g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4.2 g $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 5.0 g of active carbon (AC) by dropwise addition of concentrated ammonia. The product was vigorously washed with distilled water and air dried at 65°C overnight [2].

The X-ray diffraction (XRD) analyses indicated the presence of quartz in AC and quartz and maghemite nanoparticles of 18 nm in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AC}$. The partial oxidation of magnetite is known to lead to a Fe^{2+} deficient oxide with the same spinel structure of magnetite [3]. Scanning Electron Microscopy (SEM) indicated that the morphology of AC is maintained after incorporation of the magnetic nanoparticles and the N_2 isotherms indicated that Brunauer, Emmett and Teller (BET) surface areas corresponded to 584 and 420 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The ashes contents of the samples were determined by Thermogravimetric (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA) as 6.2 and 40.3 wt%, suggesting that nearly 34% of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AC}$ correspond to the magnetic nanoparticles.

The investigation of the application of these nanoparticles for arsenic sorption was performed using a full two level factorial design involving the following variables: shaking time, nanoparticles mass and system acidity. The results showed that the most significant factors were acidity and nanoparticles mass. Additionally, other experiments were also been established in order to compare the arsenic extraction employing the solid phase $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AC}$ and pure activated carbon. The results obtained showed that the arsenic extraction using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-AC}$ is very more efficient than employing the pure activated carbon.

References

- [1] Mohamed E. Mahmouda, Somia B. Ahmed, Maher M. Osman, Tarek M. Abdel-Fattah (2015). *Fuel*, 139, 614–621.
- [2] Wang Peng, Lo, Irene M.C., (2009). *Water research*, 43, 3727–3734.
- [3] Cornell R. M., Schwertmann Udo, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. 2003, pp 32, Wiley-VCH.



Aplicación del diseño de mezclas con restricción y matriz de Doehlert para la optimización de microextracción líquido-líquido dispersiva para la determinación de Cd en agua y sedimentos por (FAAS)

Alves Meira, L^{1*}; de Souza Dias, F²

1. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
2. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

*e-mail: luciliameira@hotmail.com

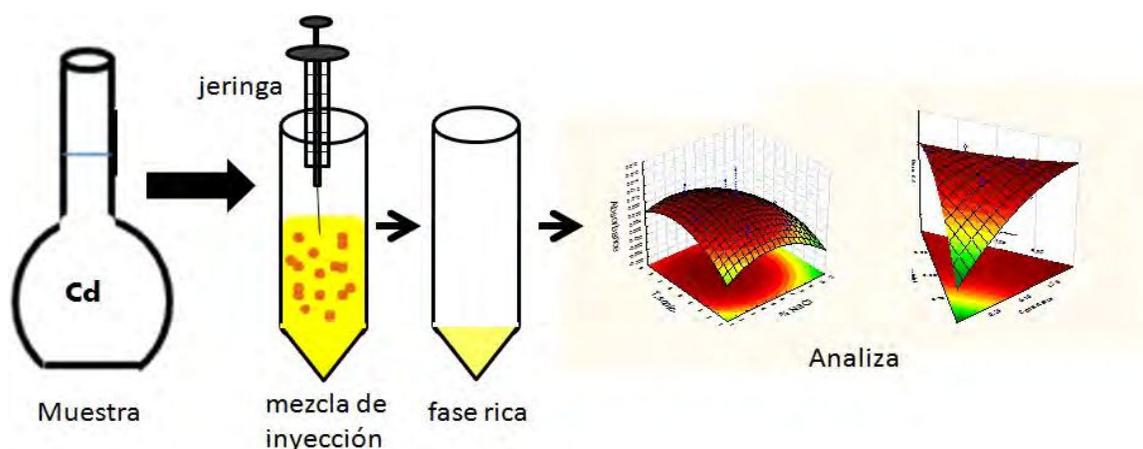
Cadmio es un metal tóxico que puede causar riesgo a la salud de los seres vivos, la exposición al cadmio está relacionada a enfermedades como la hipertensión, daños a los huesos, hígados y riñones [1,2]. En este trabajo fue desarrollado un método de preconcentración basado en la microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) asistida por ultrasonido, para la determinación de Cd en agua y sedimentos por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS). El procedimiento es basado en la inyección de una mezcla ternaria compuesta por tetracloruro de carbono (extractor), metanol (dispersor) y 5-(p-Dimethylaminobenzylidene)Rhodanine (complejante) en una solución acuosa. La composición de la mezcla fue optimizada utilizando un diseño de mezclas con restricción. Posterior a la optimización de la mezcla de los componentes de la DLLME, fue realizado un diseño experimental fraccionado de dos niveles (2^{6-2}) para evaluar la significancia de las variables, pH, concentración del buffer, tiempo de centrifugación, tiempo de sonicación, % de NaCl y temperatura. El análisis del gráfico de Pareto mostró que las variables pH, % de NaCl e tiempo de sonicación son estadísticamente significativas. Estas variables fueron optimizadas utilizando la matriz de Doehlert a partir de la cual se llegó a pH; 9,0, % de NaCl; 4% e tiempo de sonicación; 5,0 min como condiciones óptimas. El método presentó precisión expresada como desviación estándar (RSD) de 2,92 y 3,38% para 50 y 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, el límite de detección fue de 0,6 y el límite de cuantificación fue de 1,9. La exactitud fue confirmada por el análisis de materiales de referencia certificado DrinkwaterFresh y WaterSediment RTC), test Spike que presentó recuperaciones entre 90 y 110%. El método fue aplicado para análisis de agua de río, de consumo humano y sedimentos la concentración de cadmio variaron de 0,25 hasta 2,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ para muestras de agua y de 0,90 hasta 1,23 $\mu\text{g g}^{-1}$ para muestras de sedimento.

Referencias

- [1] Martín, J. et al (2013). *Analytica chimica acta*, 773, p.60-67.
- [2] Karim-Nezhad, G., Ahmadi, M. and Zare-Dizajdizi, B. (2011). *J. Braz. Chem. Soc.*, 22, p.1816-1822

Agradecimientos

CNPq, CAPES y Fapesb



In-Syringe Analysis in the Automation of Single Drop Microextraction

Šrámková, I.*; Horstkotte, B.; Sklenářová, H.; Solich, P.

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy in Hradec Králové, Charles University in Prague, Heyrovského 1203, Hradec Králové 500 05, Czech Republic

*e-mail: srami5aa@faf.cuni.cz

In-Syringe Analysis (ISA) is a branch of Sequential Injection Analysis and since its introduction in 2012 [1] it has been established well among the flow techniques. The unique feature of ISA is the use of the inner volume of the syringe pump as an enclosed and size-adaptable reaction vessel. Using a magnetic stirring bar inside the syringe [2, 3], homogeneous mixing of the aspirated solutions is feasible.

Single drop microextraction (SDME) is a sample pretreatment technique minimizing the volume of the acceptor solution to a few microliters with the possibility of achieving high enrichment factors. An aqueous solution can be used for extraction instead of an organic solvent in case of head-space (HS) mode. The automation of SDME remains challenging due to the cumbersome manipulation with the drop. Three modes of SDME automation using the ISA technique will be presented.

On-line direct immersion (DI) SDME was applied for the determination of lead in tap water based on the reaction with dithizone. The formed purple complex was extracted into a solvent drop inside the syringe and delivered to a spectrophotometric flow cell.

Automation of HS-SDME using ISA is shown on two examples being the determination of ethanol in wine [4] and ammonia in waste waters. In both cases, an aqueous solution was used as acceptor (dichromate- H_2SO_4 and pH indicator, respectively), but different system assemblies were employed.

The sample throughput was at least 12 h^{-1} and the repeatability, expressed as RSD, was less than 5% in each case. Optimization of drop volume and composition, buffer, masking solution, extraction conditions as well as operation and obtained analytical performances will be discussed for each method.

References

- [1] Maya, F., Estela, J. M., Cerdà, V. (2012). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, 1383-1388.
- [2] Horstkotte, B., Suárez, R., Solich, P., Cerdà, V. (2013). *Analytica Chimica Acta*, 788, 52-60.
- [3] Henriquez C., Horstkotte, B., Solich, P., Cerdà, V. (2013). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, 6761-6769.
- [4] Šrámková, I., Horstkotte, B., Solich P., Sklenářová, H. (2014). *Analytica Chimica Acta*, 828, 53-60.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the support the Project of Specific Research, No. SVV 260 184 and Bilateral Cooperation between Argentina and the Czech Republic, Project No. 7AMB14AR029 (ARC/13/09).

Desarrollo de un procedimiento de microextracción en fase sólida magnética utilizando nanoferritas de cobalto (CoFe_2O_4) como adsorbente para la preconcentración y determinación de cadmio en muestras ambientales por FAAS

Guarino, M E P A¹; Dias, F. S^{2*}; Pedra, P. P²

1. Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Universitário de Jequié, 45200-000, Jequié, Bahia, Brasil.
2. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Campus Universitário de Cruz das Almas, 44380-000, Cruz das Almas, Bahia, Brasil.

*e-mail: fabiosdias@yahoo.com.br

El cadmio es un elemento que según la Agencia Americana de Protección Ambiental (USEPA) tiene un potencial carcinógeno. La presencia de este elemento tóxico en los alimentos o en el medio ambiente puede ser un indicativo de polución y actividad industrial [1,2] siendo de gran interés la determinación de este metal en muestras ambientales.

En este trabajo fue desarrollado un método de preconcentración basado en la microextracción en fase sólida magnética utilizando nanoferritas de cobalto (CoFe_2O_4), sin modificación y determinación de cadmio en ostras y peces usando la espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS). Para la optimización fue realizado un diseño experimental fraccionado de dos niveles (2^{5-1}) para evaluar la significancia de las variables: tiempo de extracción, masa de la fase sólida, pH, concentración de eluyente y tiempo de desorción. El gráfico de Pareto mostró que las variables, masa de la fase sólida, concentración del eluyente y pH afectan de manera significativa el sistema de preconcentración para los niveles estudiados. Entonces las tres variables estadísticamente significativas fueron optimizadas utilizando un diseño Doehlert. La superficie de respuesta generada de la matriz de Doehlert tuvo como resultado un punto óptimo. Entonces por inspección visual de la superficie se encontró las mejores condiciones experimentales para masa de la fase sólida (25 mg), pH (10,0) y concentración del eluyente $1,20 \text{ mol L}^{-1}$.

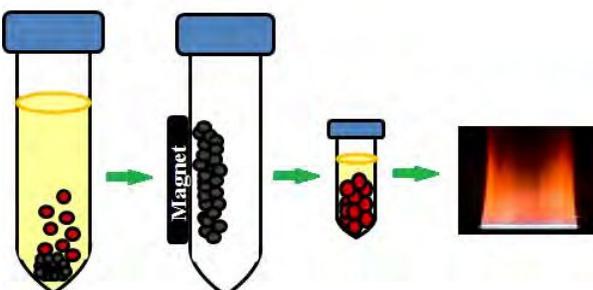
El método permitió la determinación de Cadmio con un LOD de $0,072 \mu\text{g g}^{-1}$ y LOQ $0,24 \mu\text{g g}^{-1}$, desviación estándar (RSD) de 3,33% para concentración de cadmio de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, la exactitud del método fue confirmada por el análisis de materiales de referencia certificados Oyster Tissue Nist 1566b, el factor de preconcentración fue de 31. El método fue aplicado para análisis de muestras de ostras y la concentración de cadmio varió de 7,32 hasta $8,60 \mu\text{g g}^{-1}$ y para peces estuvo por debajo del LOQ.

Referencias

- [1] Jiang, X. (2012). *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 39, pág 38-59.
- [2] Dias, F. (2013). *Microchemical Journal*, vol 106, pag 363-367.

Agradecimientos

CNPq, CAPES y Fapesb



Microextracción líquido-líquido de quinolonas en sangre de cerdo: determinación por electroforesis capilar y calibración multivariada

Vera Candioti, L.^{1,2*}; Teglia, C.M.^{1,2}; Cámara, M.S.¹; Goicoechea, H.C.^{1,2}

1. Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe.
2. CONICET.

*e-mail: luciveracandioti@hotmail.com

La administración de antibióticos (ATB) a los animales de producción es una práctica común, no sólo con fines terapéuticos y profilácticos, sino también como promotores de crecimiento animal [1]. Por lo tanto es factible encontrar niveles considerables de ATB en su sangre.

La sangre de cerdos, vacas, corderos, etc. se utiliza como ligante de embutidos y conservas cárnicas debido a su composición rica en proteínas. Entre los ATB más utilizados se encuentran las quinolonas (QUI) que podrían encontrarse como contaminantes en sangre destinada a la alimentación humana. Cabe resaltar que tanto el SENASA [2] como el Código Alimentario Argentino [3] no especifican los niveles máximos permitidos de estas QUI en sangre.

Utilizando la metodología de superficie de respuesta se optimizó la separación de 9 QUI (flumenique, difloxacina, enrofloxacina, marbofloxacina, ofloxacina, ciprofloxacina, enofloxacina, danofloxacina y gatifloxacina), junto con el estándar interno (ácido salicílico), empleando un capilar recubierto con cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA), en un tiempo menor a 4 minutos. La resolución óptima se obtuvo usando como electrolito una mezcla equimolar de borato y fosfato de sodio (23 mol L^{-1}), pH de 7.80 y 0.2 % de PDDA; aplicando un voltaje de -23 kV e inyección de 50 mbar durante 20 segundos.

Las QUI fueron extraídas mediante microextracción dispersiva líquido-líquido. Las condiciones experimentales óptimas fueron obtenidas mediante el uso de diseño experimental, empleando diclorometano como solvente extractante y acetonitrilo como solvente dispersivo. Se obtuvieron recuperaciones de las QUI entre el 80 y el 120 % en sangre entera de cerdo. Estos resultados concuerdan con las especificaciones publicadas para métodos bioanalíticos [4].

Finalmente se realizó la validación del método desarrollado y se cuantificaron sangres procedentes de 6 establecimientos productores de cerdos de la región encontrando, en algunos casos, concentraciones significativas de flumenique.

Referencias

- [1] Hernández, M., Borrull, F., Calull, M. (2003). *Trends in Anal. Chem.*, 22, 416–427.
- [2] SENASA. Resolución 559/2011. Límites de residuos en alimentos de origen animal.
- [3] Código Alimentario Argentino. Capítulo VI: Chacinados.
- [4] EMEA/CHMP/EWP/192217/2009. Committee for Medicinal Products for Human Use (CHMP), 2012





Sección Temas Afines

Comparación de la performance analítica de dos tipos de espectrometría de masas acopladas a cromatografía gaseosa para el análisis de plaguicidas en alimentos

Iñón, F. A. ¹*; Contrafatti, G. ¹, G; Escobedo, H. ²; Grassi, D. A. ¹

1. Jenck S. A., Álvarez Thomas 228, CABA.
2. Bolsa de Comercio de Rosario, Córdoba 1402 Rosario.

*e-mail: fernando.iñon@jenck.com

La espectrometría de masas se ha impuesto como herramienta analítica en el análisis de residuos orgánicos tóxicos en alimentos y bebidas. Esto ocurre debido a que esta técnica es capaz de alcanzar simultáneamente alta sensibilidad y elevada especificidad, las que son necesarias para el análisis de moléculas orgánicas en un nivel traza en matrices que pueden llegar a ser muy complejas.

Actualmente el análisis de residuos, tales como plaguicidas, toxinas o antibióticos, se realiza mediante una separación por cromatografía líquida (LC) o gaseosa (GC) de acuerdo a las características estructurales de los analitos y posterior detección por masas. Si bien en la parte separativa las alternativas están bastante acotadas, en masas existe una gran variabilidad de opciones, encontrándose en el mercado instrumentos con diferentes tipos de analizadores de masas, diferentes etapas de fragmentación y selección de iones y diferentes tipos de ionización.

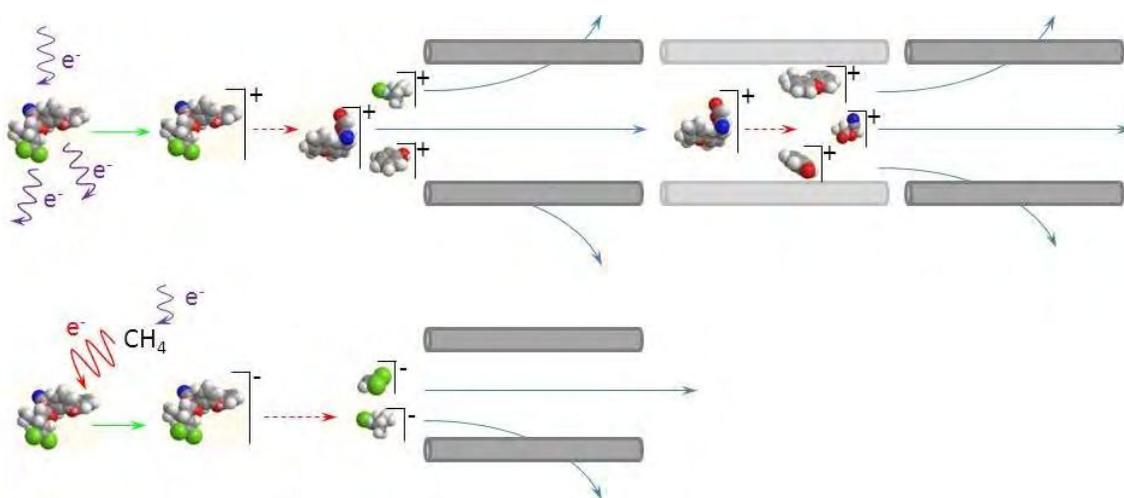
El análisis de plaguicidas organoclorados (OC), organofosforados (OP) y piretroides se lleva a cabo mediante GC acoplada a masas, pudiendo esta última incorporar ionización por impacto electrónico (EI) o ionización química negativa (NCI). Así mismo, la detección puede llevarse a cabo mediante un espectrómetro de masas simple (MS) o un espectrómetro de masas tandem (MSMS). Si bien NCI es una ionización muy específica para moléculas con regiones de alta densidad electrónica como las aquí involucradas [1], la incorporación de otro estadio de masas puede contribuir a lograr una mejor especificidad y/o sensibilidad.

El objetivo del presente trabajo es comparar la performance analítica de las técnicas EI-GC-MSMS y NCI-GC-MS para la cuantificación de los plaguicidas OC, OP y piretroides que son requeridos por los organismos internacionales de control [2].

En la comparación se pone especial interés en la sensibilidad analítica y la especificidad de las técnicas propuestas para la determinación de plaguicidas en diferentes tipos de granos frecuentemente exportados a la comunidad económica europea.

Referencias

- [1] Ashcroft, A. *Ionization methods in organic Mass Spectrometry*. 2002, Royal Soc. of Chemistry.
- [2] EU Reference Laboratories <http://www.eurl-pesticides.eu/>



Aplicación de facilitadores de transferencia de carga a polímeros semiconductores para el diseño de sensores

Carballo, R; Rinaldi, A L; Rezzano, I*

Departamento de Química Analítica y Físicoquímica. IQUIFIB-CONICET. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de Buenos Aires. Junín 956 (1113), CABA. Argentina.

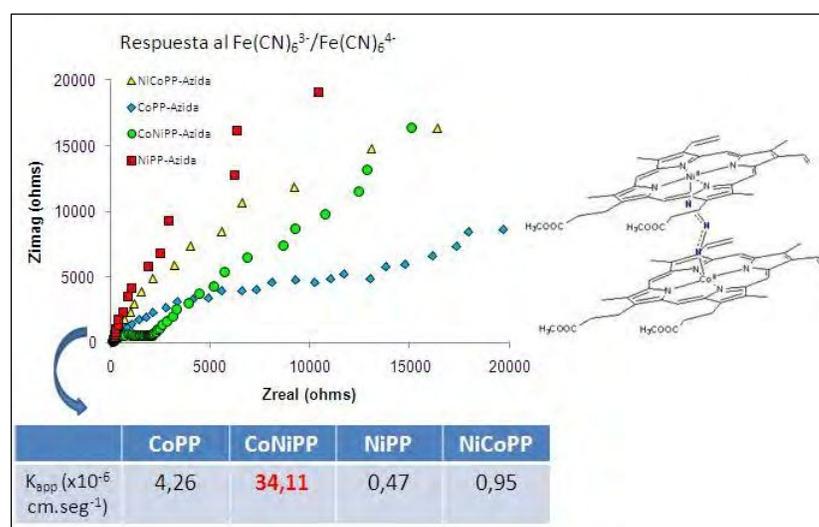
*e-mail: irezzano@ffybu.uba.ar

El desafío en el campo de la electrónica molecular es la búsqueda de compuestos y estructuras moleculares que aporten nuevas y mejores funcionalidades, principalmente en lo que hace a los procesos de transporte y transferencia de cargas. En este sentido, las porfirinas se presentan como excelentes candidatas debido al alto grado de conjugación de la molécula, su estabilidad, la versatilidad en la coordinación de metales y las posibles configuraciones, aplicaciones y distorsiones del entorno que derivan de la capacidad de incorporar ligandos periféricos de dicho metal [1]. De esta manera es posible construir estructuras porosas en una, dos o tres dimensiones combinando iones metálicos o clúster coordinados con moléculas orgánicas (MOFs), con interesantes aplicaciones en catálisis y diseño de sensores, entre otras [2].

En este trabajo se discuten distintos modelos biomiméticos, mono y bimetalicos, basados en Co^{II} y Ni^{II} porfirinas donde se evalúa la respuesta diferencial de los mismos en presencia de inhibidores o facilitadores (azida, nitrito, imidazol) de los procesos de transferencia electrónica. La caracterización de dichas estructuras fue realizada mediante técnicas electroquímicas (VC y EIS) y espectroscópicas (UV-visible y FTIR). La intensa banda de absorción ν_{as} observada a 2056 cm^{-1} sólo para el sistema $\text{CoNiPP}+\text{azida}$ corresponde a una coordinación del ligando de tipo N-N-N puente. La constante de velocidad de transferencia de electrones aparente (K_{app}) para cada modelo fue estudiada en la región de altas frecuencias del espectro de EIS, aplicando la ecuación $K_{\text{app}} = RT/(n^2 F^2 A R_{\text{ct}} C)$ [3,4]. Los resultados demuestran que la cinética de transferencia electrónica, en términos de K_{app} , se encuentra más facilitada para la configuración bimetalica CoNiPP , luego de la incorporación de azida como ligando. A partir de las evidencias espectroscópicas y electroquímicas, se postula que el anión N_3^- actúa como “cross-linker” en la estructura CoNiPP , siendo posible su aplicación en el desarrollo de sensores electroquímicos.

Referencias

- [1] Ferradás, R.; García-Suarez, V. M.; Ferrer, J. (2013). *J. Phys.: Condens. Matter*, 25, 325501-325518.
- [2] Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T. (2009). *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1450-1459.
- [3] Hamer, M., Carballo, R., Rezzano, I. (2012). *Electrochimica Acta*, 78, 302-307.
- [4] Cameron, C. G., Pittman, T. J., Pickup, P.G. (2001). *J. Phys. Chem. B*, 105, 8838-8844.



El uso de la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) y composición volátil como marcadores de origen botánico en mieles cítricas.

Bonini A.^{1*}; Guidici V.²; Leffer V.²; Muchiutti N.²; Fagúndez G.³; Daners G.⁴; Guarinoni G.¹; Almiron F.¹; Fiedler S.⁵; Boido E.¹; Tamaño G.²; Fariña L.¹; Dellacassa E.¹

1. Laboratorio de Biotecnología de Aromas-Facultad de Química-UdelaR. Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay
2. Univ. Nacional de Entre Ríos (Argentina) -Facultad de Ciencias de la Alimentación- Laboratorio de Análisis de Miel y Productos de la Colmena .Monseñor Tavella 1450.Concordia, Entre Ríos, Argentina.
3. Laboratorio de Actuopalinología. CICyTTP-CONICET/FCyT-UADER. Dr. Materi y España, 3105 Diamante, Entre Ríos, Argentina.
4. Departamento de Evolución de Cuencas, Facultad de Ciencias- UdelaR. Iguá 4225 Esq. Mataojo, Montevideo, Uruguay
5. Technische Universität, Mommsenstr, 12 01069 Dresden, Alemania

*e-mail: abonini@fq.edu.uy

Los compuestos orgánicos volátiles en la miel, agrupados en diferentes categorías químicas, representan una huella digital para cada miel. Por lo tanto, se podrían utilizar para diferenciar entre mieles monoflorales de diferentes fuentes florales, proporcionando información valiosa sobre el origen botánico y geográfico de la miel.

La elucidación de los compuestos volátiles, junto con orígenes florales de una miel, puede ayudar a estandarizar su calidad y contribuir a la identificación del producto.

Argentina y Uruguay son los países productores de mieles de alta calidad, mayoritariamente exportados a los mercados donde el origen botánico y geográfico diferencia los productos. Esta evaluación en general es muy compleja. En particular, mieles de cítricos presentan un número limitado de gránulos de polen lo que dificulta interpretar el análisis melisopalinológico.

En este trabajo, se analizaron mieles de la región Concordia (Argentina)-Salto (Uruguay) para identificar compuestos volátiles, que pudieran ser marcadores específicos. El análisis cualitativo del contenido de polen permitió caracterizar su asociación con *Citrus sp.*, *Echium plantagineum*, *Eucalyptus sp.*, *Schinus sp.*, *Acicarpa tribuloides* y *Baccharis sp.*[1] Los compuestos volátiles se obtuvieron por extracción en fase sólida y se analizaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas (Shimadzu GC-MS 5050), donde se encontraron elevadas concentraciones de terpenos (cis y trans-8-hidroxilinalol) furanoides y derivados de ácido shikímico (antranilato de metilo).[2]

El uso de la cromatografía de gases-olfatometría (GC-O) permitió la identificación de compuestos activos cuyos descriptores sensoriales se asociaron a aromas agradables como flores, caramelo, especias y otros menos agradables, como medicinal y animal.[3,4]

Por último, se evaluó NIR para la autenticación de los diferentes tipos de miel previamente clasificada utilizando métodos tradicionales (físicoquímicos [5], polen, y análisis sensorial). La evaluación quimiométrica de los espectros mediante la aplicación de análisis de componentes principales mostró que los espectros NIR estaban estrechamente relacionados, lo que permite diferenciar las mieles de cítricos [6]

Referencias

- [1] Louveaux, J.; Maurizio, A. And Vorwohl, G. (1970) *Methods of Melissopalynology*. *Bee World*, 51(3): 125-138.
- [2] Castro-Vázquez, L.; Díaz-Maroto; M.C., Guchu, E.; and Pérez-Coello M.S. (2006). *Eur. Food Res. Technol.*, 224:27-31
- [3] Escudero, A.; Campo, E.; Fariña, L.; Cacho, J. and Ferreira, V. (2007). *J. Agric. Food Chem.*, 55, 4501.
- [4] Fariña, L. *Caracterización del perfil aromático de vinos Tannat y su evolución durante la crianza*. Tesis de Doctorado. 2008 UdelaR-PEDECIBA
- [5] Association of Official Analytical Chemists (1990). *Official Methods of Analysis of the A.O.A.C.* 15th. Vol.2. Ed. Arlington. Virginia
- [6] Boido, E.; Medina, K.; Fariña, L.; Carrau, F.; Versini, G. and Dellacassa E., (2009). *E. J. Agric. Food Chem.*, 57, 6271

Mediciones de coeficientes de actividad a dilución infinita de solutos orgánicos en bromuro de trihexiltetradecilfosfonio mediante CG capilar

Ronco, N. R.*; Romero, L. M.; Castells, C. B.

LIDMA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, calle 115 y 49. La Plata.

*e-mail: nicoleon06@gmail.com

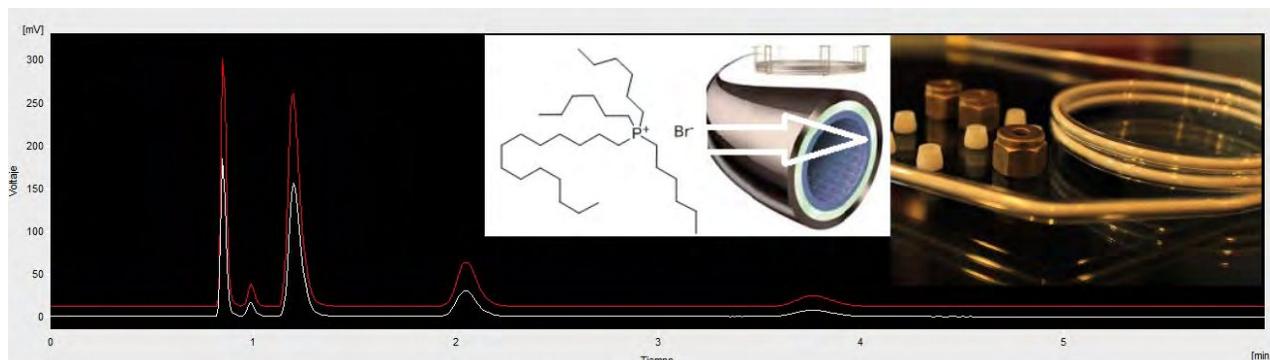
En los últimos años ha habido un creciente uso de los líquidos iónicos (LIs) como solventes en procesos como extracción líquido-líquido, separaciones cromatográficas y determinaciones electroquímicas. Se trata de sales cuyo punto de fusión es menor de 100°C. Entre sus propiedades se destacan la baja volatilidad, elevada viscosidad, amplia gama de polaridades, estabilidad química [1,2]. Los cationes más estudiados son los derivados de amonio, imidazolio, piridinio y, más recientemente, fosfonio con distintas cadenas alquílicas o aromáticas, mientras que los aniones pueden ser inorgánicos u orgánicos. La polaridad y el carácter hidrofóbico/hidrofílico han sido determinados para algunos de estos LIs, demostrándose que dependen principalmente de estos grupos hidrocarbonados, pero también varían con los distintos aniones.

En este trabajo, se propone la caracterización de LIs mediante CG inversa empleando columnas capilares. Se seleccionó al bromuro de trihexiltetradecilfosfonio (3C6C14P-Br) y se realizaron mediciones de coeficiente de actividad a dilución infinita, V_i^∞ , y constante de partición, K_L , de una amplia lista de solutos orgánicos sencillos. Para ello se han construido columnas capilares por el método de depósito estático. El método para depositar la fase estacionaria cuyo espesor de película queda determinado a partir de la concentración de una solución de LI consiste en cargar el capilar con la solución de LI preparada en un solvente de bajo punto de ebullición que luego es evaporado de manera controlada por calentamiento mientras el capilar ingresa progresivamente a un horno con temperatura adecuada. Todas las columnas se evaluaron en cuanto a eficiencia y cubrimiento. La determinación de K_L – y de V_i^∞ – requiere la preparación de varias columnas que contengan relación de fase (β) perfectamente conocida y la medición de tiempos de retención en cada columna a distintas temperaturas. Los coeficientes de partición a dilución infinita se calculan de la pendiente de una regresión de factores de retención vs. β^{-1} . Los solutos han sido inyectados mediante la técnica de “Espacio de Cabeza” para lograr la condición de dilución infinita.

Convencionalmente se han utilizado columnas rellenas para mediciones de coeficientes de actividad aplicando metodologías que utilizan varias aproximaciones. Con el objetivo de validar la metodología aquí propuesta, también se construyó una columna empacada de LI en Chromosorb W, de carga conocida, midiéndose las constantes de partición para los mismos solutos a las mismas temperaturas. El procedimiento que resulta del empleo de columnas capilares es más sencillo y exacto ya que permite eliminar numerosas aproximaciones al omitir el empleo de soportes porosos que implican mayores caídas de presión, por lo que el sistema presenta mayor simplicidad sumado a que se obtienen perfiles más angostos [3].

Referencias

- [1] Poole C., Lenca N.; (2014); *J. Chromatogr. A*, 1357, 87– 109.
- [2] Acree W. Jr., Grubbs L. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2012, John Wiley & Sons, Ltd.
- [3] Tascon M., Romero L., Acquaviva A., Keunchkarian S., Castells C.; (2013); *J. Chromatogr. A*, 1294, 130– 136.



Determinación de moléculas orgánicas conjugadas mediante Nanosensores basados en interacciones supramoleculares y efectos plasmónicos

Bracamonte, A. G.¹; Brouard, D.², Lessard-Viger, M.²; Boudreau, D.²; Veglia, A. A.¹

1. Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

2. Département de chimie et Centre d'optique, photonique et laser (COPL), Université Laval, Québec (QC), Canada, G1V 0A6.

*e-mail: gbracamonte@fcq.unc.edu.ar

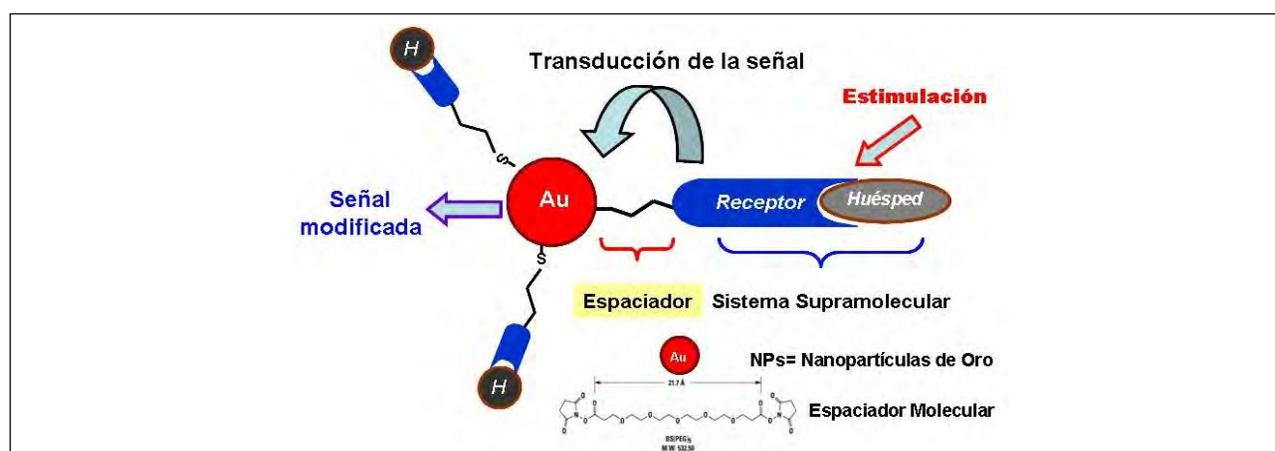
El desarrollo de Nanosensores y Nanomateriales Multifuncionales, para la detección, captura y seguimiento de moléculas orgánicas conjugadas en muestras reales en tiempo real es de vital importancia en áreas como Nanomedicina y diagnóstico por imágenes [1].

En el presente trabajo se muestra una Nanoarquitectura conformada por tres partes las cuales cada una de ellas posee una función específica. 1) Un corazón metálico de Oro de 50 nm responsable de la emisión incrementada por la presencia del metal (**MEF**) [2]; 2) moléculas de polietilenglicol (**PEG**) modificadas con grupos funcionales orgánicos como espaciadores moleculares que regulan el efecto [3]; 3) β ciclodextrinas (**β CD**, oligosacárido cíclico con 7 unidades de glucosas) modificadas para la captura molecular mediante la formación de complejos de inclusión huésped-receptor.

Este Nanosistema ha sido evaluado para la detección del fluoróforo Rhodamina B. En presencia del espaciador molecular de (**PEG**)_n n=4; con longitud de 2,15 nm y n=9; con longitud de 4,58 nm se obtuvieron incrementos de emisión de fluorescencia de 45 % y 59 % respectivamente; con sus correspondiente disminución en los valores promedios de decaimientos de tiempos de vida de emisión de fluorescencia de 30-35 % característica de **MEF**. Además fue posible el control de dichos efectos mediante, una simple reacción química de reducción de enlaces ditianos incorporados en el espaciador molecular **PEG**. En los experimentos controles en presencia solo de β CD 10 mM se observó una atenuación de la emisión fluorescente característica de esta molécula orgánica complejada con el receptor. Por lo que mediante la utilización de la Nanoarquitectura sintetizada con una superficie modificada con una concentración máxima posible de β CD del orden de nM fue posible la detección del analito con la emisión incrementada basada en una interacción supramolecular y en un efecto plasmónico. Resultados de dichos efectos en aplicaciones analíticas serán analizados y discutidos.

Referencias

- [1] Schalley, C., Analytical methods in Supramolecular Chemistry. (2007) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
 [2] J.R. Lackowicz, K. Ray, M. Chowdhury, H. Szmecinski, Y. Fu, J. Zhang, K. Nowaczyk, (2008) *Analyst*, 133, 1308-1346.
 [3] J. Zhu, K. Zhu, Li-Quing Huang; (2008) *Physics Letters A*, 372 3283-3288.



Pruebas de lixiviación en basura electrónica para evaluar la contaminación ambiental provocada por bromo, elementos del grupo del platino y otros metales pesados

Almeida, C.*; Grosselli, M.; González, P.; Martínez, L.; Gil, R.

Instituto de Química de San Luis, INQUISAL (UNSL-CONICET), Chacabuco y Pedernera, San Luis, C.P. D5700BWQ, Argentina Tel. +54-266-4446765

*e-mail: almeida@unsl.edu.ar

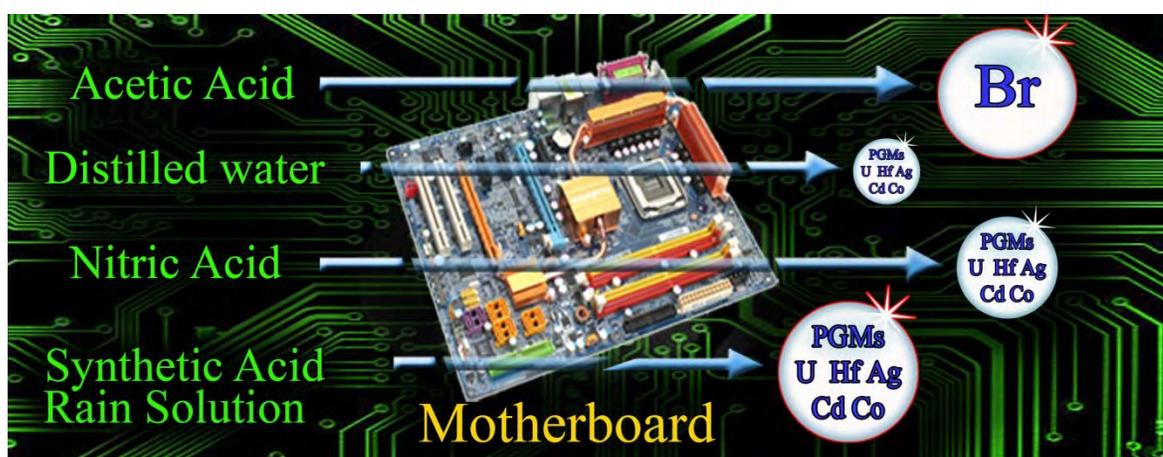
El test para la caracterización de lixiviación de compuestos tóxicos (TCLP) [1] se emplea para evaluar la capacidad de toxicidad por parte de la basura electrónica. Sin embargo, algunos autores [2] han demostrado que la concentración de metales pesados por este método es sobrestimada para algunos elementos; y que algunos otros elementos no pueden ser lixiviados, tales como Ir, Os, Rh, Br, etc.

El principal objetivo de este estudio fue examinar la lixiviación de bromo, compuestos del grupo del platino (PGE) y otros metales, a partir de basura electrónica. Para ello, se realizó una prueba de lixiviación en *batch* empleando como modelo placas madres de computadoras. Las mismas fueron sometidas durante 120 días a soluciones de: agua destilada, ácido nítrico 0,1 M; ácido acético 0,5 M y una solución de lluvia ácida sintética ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; 60/40).

Se analizaron un total de 21 elementos incluyendo Ag, As, Au, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Hf, Ir, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rd, Rh, Se, U y Zn empleando ICP-MS y para Br se acopló una celda de reacción dinámica utilizando oxígeno como gas de reacción para eliminar interferencias $^{81}\text{ArArH}$. Se observaron concentraciones apreciables de elementos del grupo del platino tales como Ir, Pd, Pt y Rh en concentraciones cercanas a 3,45; 1,43; 1,21 y 22,19 mg L^{-1} , respectivamente. Este estudio mostró que la mejor lixiviación de metales de la basura electrónica se llevó a cabo con solución de lluvia ácida sintética seguido de ácido nítrico; sin embargo, el ácido acético fue más apropiado para la determinación de bromo. Curiosamente, pH juega un papel importante en la lixiviableidad de los diferentes metales. Un aumento del pH en los primeros días de la extracción podría favorecer la lixiviación de los metales.

Referencias

- [1] USEPA, U.S.E.P.A., 1999. *Identification and Listing of Hazardous Waste, The Code of Federal Regulations, Office of Federal Register, National Archives and Records Administration*, Washington, DC. Title 40, Chapter 1, Part 261.
- [2] Jang, Y.-C., Townsend, T.G., (2003) *Environmental science & technology* 37, 4778-4784.
- [3] Dagan, R., Dubey, B., Bitton, G., Townsend, T., (2007) *Arch Environ Contam Toxicol* 53, 168-173.



Aplicación del modelo AERMOD para determinar los niveles de calidad del aire para contaminantes atmosféricos en Costa Rica

Sibaja, J^{1*}; Esquivel, H¹; Liao, A²; Mora, J¹; Valdés, J.¹

1. Laboratorio de Química de la Atmósfera, Universidad Universidad Nacional.
2. Instituto Meteorológico Nacional, Ministerio de Ambiente y Energía.

e-mail: jose.sibaja.brenes@una.cr

Se realizó un análisis de la información meteorológica (la dirección y la velocidad de viento, la radiación global, la temperatura, el porcentaje de humedad relativa, la precipitación y la presión atmosférica) y de los datos recolectados, en mediciones de campo, de las concentraciones de las partículas totales en suspensión (PTS), de los óxidos de nitrógeno (NO_x) y del dióxido de azufre (SO₂), provenientes de las chimeneas de cinco industrias de Costa Rica, entre el 2012 y el 2013. Estos datos fueron incluidos en el programa AERMOD, para demostrar la variabilidad y la dispersión de los contaminantes en el aire, haciendo uso de las características topográficas, representadas por un modelo digital de elevación de la zona y de los esquemas de los edificios cercanos a la fuente de emisión. La modelación de los parámetros medidos generó mapas de dispersión de los contaminantes, los cuales mostraron los puntos receptores con mayor influencia de la contaminación [1 y 2].

Con los diagramas de dispersión, se realizaron las estimaciones de los lugares con mayor influencia por parte de los contaminantes expulsados por las chimeneas y se realizó un estudio que predijo los porcentajes de dilución de la contaminación, cuando se aumenta la altura de la chimenea. Estos porcentajes oscilaron entre el 50 % y el 95 % en cada una de las industrias. Con las mediciones, se observó que las chimeneas de las empresas presentan problemas en la dispersión, principalmente por la cercanía de los edificios, los cuales, en función de la dirección del viento, generaban remolinos y los contaminantes precipitaron a pocos metros del punto de emisión.

Los resultados del modelo fueron comparados con mediciones en terreno de las concentraciones de las PTS, los NO_x y del SO₂. Para realizar la comparación estadística, se utilizó la Raíz del Error Cuadrático Medio (RECM) y el cálculo del porcentaje de error entre el valor estimado por el programa y el valor experimental. Se obtuvieron porcentajes de error del -74,8 % para las PTS, -43,9 % para el NO_x y -56,8 % para el SO₂; los porcentajes alcanzados concuerdan con los valores obtenidos en un estudio en Bolivia en el 2010 [3]. Además, se realizó una prueba de Dixon en donde se alcanzaron porcentajes de recuperación de un 50,3 % para las PTS, un 47,7 % para los NO_x y un 60,1 % para el SO₂. También, se obtuvo que para las PTS, de cada 100 mediciones, no se tendrán valores mayores al 100 % de recuperación, los cuales no se rechazarían (valores extremos), para los NO_x, solo 17 de cada 100 mediciones, se rechazarían, por ser valores extremos y para el SO₂, solo 6 de cada 100 mediciones se eliminarían, por ser valores extremos, todos con un 95 % de confianza [4]. Otro parámetro de validación fue el Índice de Concordancia, con el cual se obtuvo un valor de 0,6 para las PTS, 0,7 para los NO_x y 0,7 para el SO₂, lo que indica una buena concordancia entre los valores predichos y los valores observados, los cuales concuerdan más que los datos encontrados en México en el 2008 [3]. Se realizó el cálculo de la diferencia media normalizada (NMD), y se obtuvieron valores de 0,88 para las PTS, 0,20 para los NO_x y 0,68 para el SO₂, los cuales son datos semejantes a los alcanzados en México en el 2008 [4].

Con el estudio se determinó que la medición de las emisiones de las PTS, los NO_x y el SO₂, provenientes de las chimeneas industriales, son herramientas eficaces para la realización de los estudios de dispersión de contaminantes en una zona.

Referencias

- [1] Breyfogle, S.; Sue, A. *User Assessment of Smoke-Dispersion Models for Wildland Biomass Burning*. 1996. Department of Agriculture, United States.
- [2] K-2 ingeniería LTDA, 2005, Modelación de la Dispersión de Contaminantes Atmosféricos Para Fuentes Fijas, p.74.
- [3] Cabrera, F., *Evaluación de un modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos con la técnica espectroscópica DOAS Pasiva*, 2008, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [4] Dean, R., Dixon, W. (1951). *Estadísticas simplificado para pequeños números de observaciones*, Anal. Chem., 23 (4), 636-638.

Preparación de superficies sensoras adecuadas para inmunosensores por Resonancia de Plasmones Superficiales

Chain, C.^{1*}; Daza Millone, M. A.¹; Ramirez, E.A.¹; Romanin, D.²; Crivaro, A.²; Salvarezza, R. C.¹; Rumbo, M.²; Docena, G.²; Vela, M. E.¹

1. INIFTA (CONICET-UNLP) CC16 Suc4, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
2. IIFP (CONICET-UNLP), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: yamil.chain@gmail.com

La detección basada en la Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR) constituye un método prometedor en el área de los biosensores permitiendo la detección directa (“libre de sondas”) de los analitos de interés, reduciendo el consumo de reactivos y el tiempo de análisis. Estos biosensores pueden medir eficientemente los eventos de unión a la superficie a través de los cambios en el índice de refracción [1].

En las medidas de SPR es imprescindible minimizar los efectos de la adsorción inespecífica. Los sustratos comerciales más comúnmente empleados son superficies de oro recubiertas con carboximetildextrano, que si bien provee un entorno favorable para la mayoría de las interacciones biomoleculares tiene alto costo y una incontrolable adsorción inespecífica [2].

El objetivo de este trabajo es preparar superficies sensoras a partir de la modificación superficial de sustratos de oro para la detección y cuantificación de anticuerpos mediante un equipo comercial de SPR Navi 200TM. Con dicho fin, los sustratos se funcionalizaron *ex situ* con monocapas de alcanotioles autoensambladas simples (ácido 11-mercaptoundecanoico(MUA)) y mixtas (mezclas de MUA con ditiotretol(DTT)) que es de menor longitud y sin el grupo funcional reactivo para la síntesis amida. Sobre el grupo carboxilo del tiol se inmovilizó covalentemente, dentro del equipo SPR, al ligando (antígeno). Las superficies sensoras así preparadas fueron utilizadas para realizar medidas SPR de la interacción antígeno/ anticuerpo para el sistema 2,4 dinitrofenol (DNP)/antiDNP al hacer fluir sobre ellas concentraciones crecientes de anticuerpos monoclonales en solución. La respuesta de estas superficies se evaluó en términos de la sensibilidad y rango de detección SPR de los analitos de interés.

La sensibilidad de los ensayos realizados con sustratos modificados con monocapas mixtas fueron significativamente mejores respecto de las monocapas simples con MUA(Fig.1). En ambas superficies no se observó adsorción inespecífica de seroalbúmina bovina usada como control.

Referencias

- [1] Homola, J., Surface Plasmon Resonance Based Sensors. Springer: 2006; Vol. 4
- [2] Masson, J.-F.; Battaglia, T.; Cramer, J.; Beaudoin, S.; Sierks, M.; Booksh, K. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2006, 386, 1951-1959.

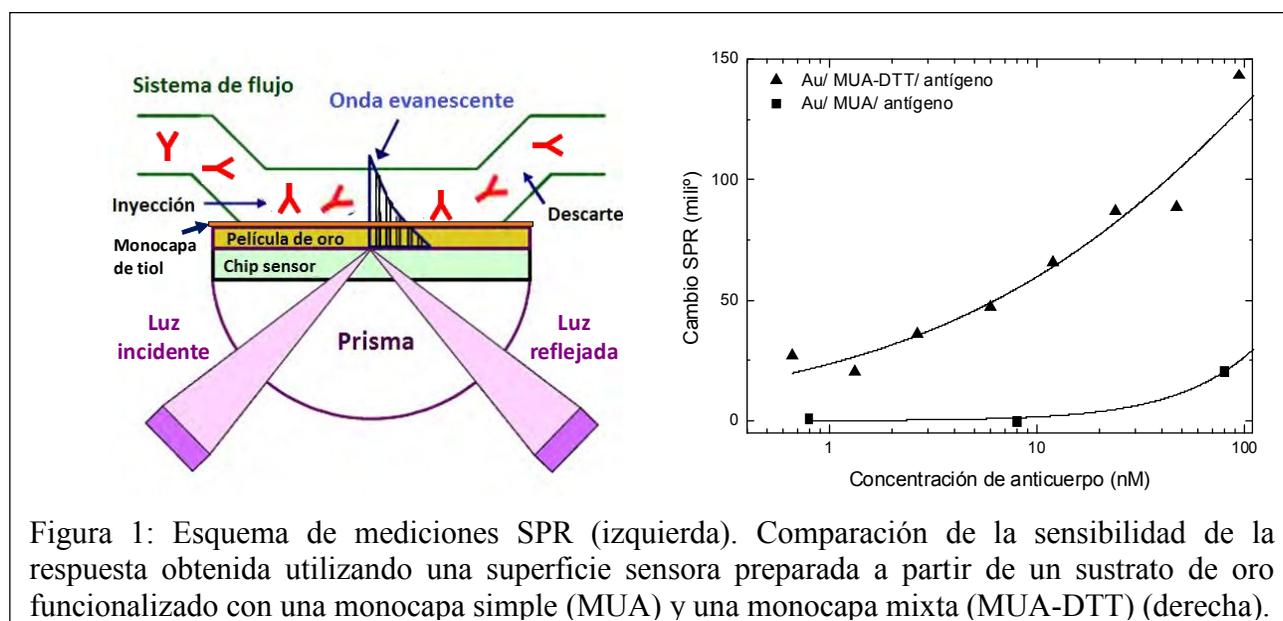


Figura 1: Esquema de mediciones SPR (izquierda). Comparación de la sensibilidad de la respuesta obtenida utilizando una superficie sensora preparada a partir de un sustrato de oro funcionalizado con una monocapa simple (MUA) y una monocapa mixta (MUA-DTT) (derecha).



Posters



Sección Espectroscopía Analítica

Validación de métodos de cuantificación de polifenoles en propóleos venezolanos

Mohtar, L.; Nazareno, M.*

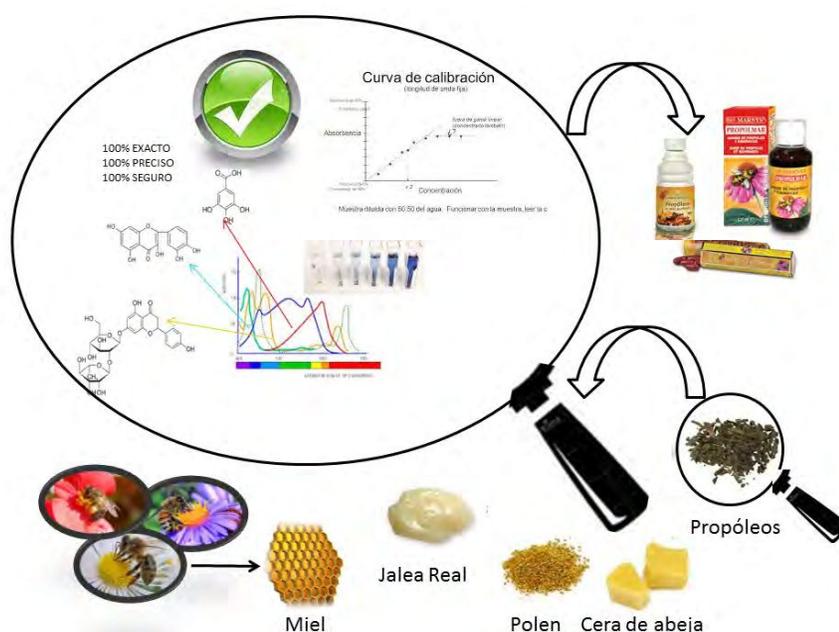
Santiago del Estero, Laboratorio de Antioxidantes y Procesos Oxidativos, Ruta 9 El Zanjón.

*e-mail: nazareno@unse.edu.ar

Se validaron dos métodos analíticos espectrofotométricos como son el Folin-Ciocalteu y el FRAP, en muestras de propóleos venezolanos. Para ello, se consideraron los siguientes parámetros: linealidad, selectividad, especificidad, exactitud, precisión, tal como lo establece la ICH. [1]. La razón de la necesidad de validar estos métodos empleando extractos de propóleos es porque hoy en día este tipo de productos es muy empleado a nivel farmacéutico, cosmetológico, y alimenticio; y por ende se requiere conocer el grado de confiabilidad de los datos obtenidos por cada método. Existen antecedentes donde han evaluado los compuestos mayoritarios de un propóleos de álamo, empleando galangina y pinocembrina, para evaluar el grado de precisión y exactitud en el contenido de polifenoles totales. [2]. En este estudio se evaluó la quercetina, ácido sinápico (compuestos representativos en propóleos) [3], ácido gálico [4] y naringina. Los resultados arrojaron que el método Folin-Ciocalteu es preciso y exacto entre un 94-105% y con un CV intradía menor al 1% y un CV interdía menor del 2%. En cuanto al FRAP, el método resultó ser preciso pero no exacto (76-91,4%). En ambos métodos la naringina tuvo menor sensibilidad. En el Folin-Ciocalteu la quercetina fue más sensible mientras que para el FRAP, resultó ser el ácido gálico.

Referencias

- [1] ICH Harmonised Tripartite Guideline Validation of Analytical Procedures: Methodology. Q2B. 1996. Recommended for Adoption at Step 4 of the ICH Process. NY. USA.
- [2] Popova, M.; Bankova, V.; Butovska, D.; Petkov, D.; Nikolova-Damyanova, D. et al., 2004. Validated Methods for the Quantification of Biologically Active Constituents of Poplar-type Propolis. *Phytochem. Anal.* 15, 235–240.
- [3] Huang, S.; Zhang, C.; Wang, K.; Li, G y Hu, F. 2014. Recent advances in the chemical composition of propolis. *Molecules*, 19, 19610-19632
- [4] Waterhouse, A. 2002. Determination of Total Phenolics *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* II.1.1-I1.1.8



Desarrollo y validación de una nueva metodología de determinación de uranio en muestras ambientales (TXRF)

Cerchietti L.^{1}; Rivera M.¹; Custo G.¹; Leciñana A.²; Gonzalez Sintas M. F.¹*

1. Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia Química. Centro Atómico Constituyentes
2. Facultad de Ciencias Exactas (U.B.A.). Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física. Ciudad Universitaria, Pabellón II. C.A.B.A

* e-mail: lcerchietti@cnea.gov.ar

Las regulaciones ambientales establecen como requisito que los Laboratorios habilitados demuestren su competencia técnica a través de la aplicación de Sistemas de Gestión de la Calidad y, de ser posible, se acrediten de acuerdo a las Normas internacionales [1,2]. Es así que las metodologías de análisis que permiten obtener resultados referidos a aspectos ambientales de actividades industriales y de producción, deben estar validadas.

El metodología desarrollada involucra la medición directa de muestras acuosas de agua potable, aguas superficiales y subterráneas y efluentes líquidos. El equipo es un espectrómetro de rayos X por reflexión total (TXRF) S2 Picofox (Bruker) con tubo de Mo, con potencia máxima de 50W, detector tipo SDD con área de 10mm² y resolución de 160 eV.

Se obtuvieron los siguientes parámetros de mérito: límite de detección 0.002 mg/L (tiempo de medición de 300 segundos); el sesgo se evaluó en todo el intervalo, resultando un valor medio de 0,46mg/L con un desvío estándar de 0,05 mg/L y sesgo de 7,8% y valor máximo con una solución de referencia de 0,50 ±0,04 mg/L. En cuanto a la reproducibilidad, para las soluciones de 0.050mg/L, 0.50mg/L, 1.00mg/L y 10.0mg/L se obtienen valores de desvío estándar relativo <15%.

La evaluación de la incertidumbre proviene del análisis de cada fuente individual cuantificable y su combinación por cálculo de propagación de errores. En una solución de referencia de 10.0±0.5 mg/L de U, se encontró que la reproducibilidad es el mayor contribuyente (65%) a la incertidumbre combinada.

El método validado es muy rápido y versátil y se emplea muy poca cantidad de muestra; además presenta la posibilidad de realizar análisis multielemental simultáneo [3,4].

Se aplica en la actualidad en muestras reales del Ciclo de Combustible Nuclear y en las pruebas de homogeneidad y estabilidad para ensayos de aptitud nacionales.

Referencias:

- [1] Resolución OPDS n° 41/14
- [2] Norma IRAM N° 301:2005 (ISO/IEC N° 17.025)
- [3]Klockenkämper R, von Bohlen A. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications). 2014. Wiley
- [4] De La Calle, N. Cabaleiro, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho (2013). SpectrochimicaActa Part B, 90, 23-54.

Preconcentración y determinación de Bi en línea por FI-HG-AAS utilizando nanotubos de carbonofuncionalizados con *L*-prolina

Parodi, B^{1,2}, Londonio, A^{2,3}, Polla, G⁴, Smichowski, P^{3,5*}

1. Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica, Av. General Paz 5445, B1650KNA-San Martín, Buenos Aires, Argentina.
2. Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA), Universidad de San Martín, Campus Miguelete, Martín de Irigoyen 3100, 1650-San Martín, Buenos Aires, Argentina.
3. Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia Química, Av. Gral Paz 1499, B1650KNA-San Martín, Buenos Aires, Argentina.
4. Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia Investigación y Aplicaciones, Av. Gral Paz 1499, B1650KNA-San Martín, Buenos Aires, Argentina.
5. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Av. Rivadavia 1917, C1033AAJ-Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: smichows@cnea.gov.ar y Patricia.Smichowski@gmail.com

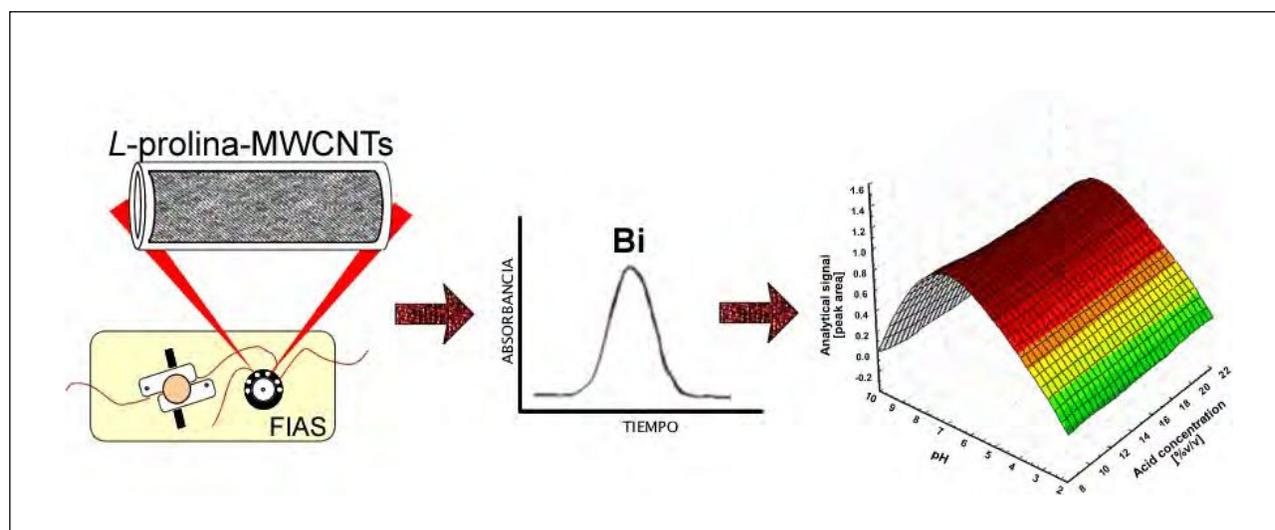
Se estudió un nuevo sustrato, nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con *L*-prolina (pro-MWCNTs), para la preconcentración y determinación de Bi(III) en diferentes muestras de agua utilizando un sistema de extracción en fase sólida en línea acoplado a espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (FI-HG-AAS) [1].

Para la preconcentración se utilizó una microcolumna (largo útil: 10mm x 2.3mm d.i) rellena con una mezcla de pro-MWCNTs y Epolene®, un polietileno de bajo peso molecular, para evitar el efecto de compactación que exhiben los nanotubos. Las dimensiones de la columna fueron cuidadosamente estudiadas para conseguir una apropiada miniaturización. La optimización de las variables, concentración del eluyente (HCl) y pH de carga de la muestra, se realizó mediante un diseño de experimentos factorial completo. La capacidad de adsorción del sustrato fue de 0,1 mg g⁻¹ alcanzando un factor de preconcentración de 160. El límite de detección (3σ) fue de 0,7 ng L⁻¹ utilizando 3 mg de sustrato. Se estudió el efecto de iones concomitantes en la señal de Bi(III). La precisión, expresada como el desvío estándar relativo (RSD) fue de 1,5% cuando se utilizaron soluciones de Bi de 0,1 μg L⁻¹ (n=10). Para evaluar la exactitud se analizó un material de referencia certificado NIST 1643e (elementos traza en agua) y los resultados fueron comparables: 14,09 ± 0,15 μg L⁻¹ Bi (certificado) vs 13,77 ± 0,66 μg L⁻¹ Bi (hallado).

El método desarrollado se aplicó exitosamente a la determinación cuantitativa de Bi(III) en diferentes muestras de aguas incluyendo: agua corriente, de mar, de río, termales y aguas provenientes de efluentes de minas y de la Antártida.

Referencias

- [1] Parodi, B., Londonio, A., Polla, G., Smichowski, P. (2015). *Microchemical Journal*, 122, 70-75.



Métodos analíticos supramoleculares

*Elero, H. M.; Carranza, M. E.; Veglia, A. V. **

Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC), Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria. CP 5000. Córdoba – Argentina.

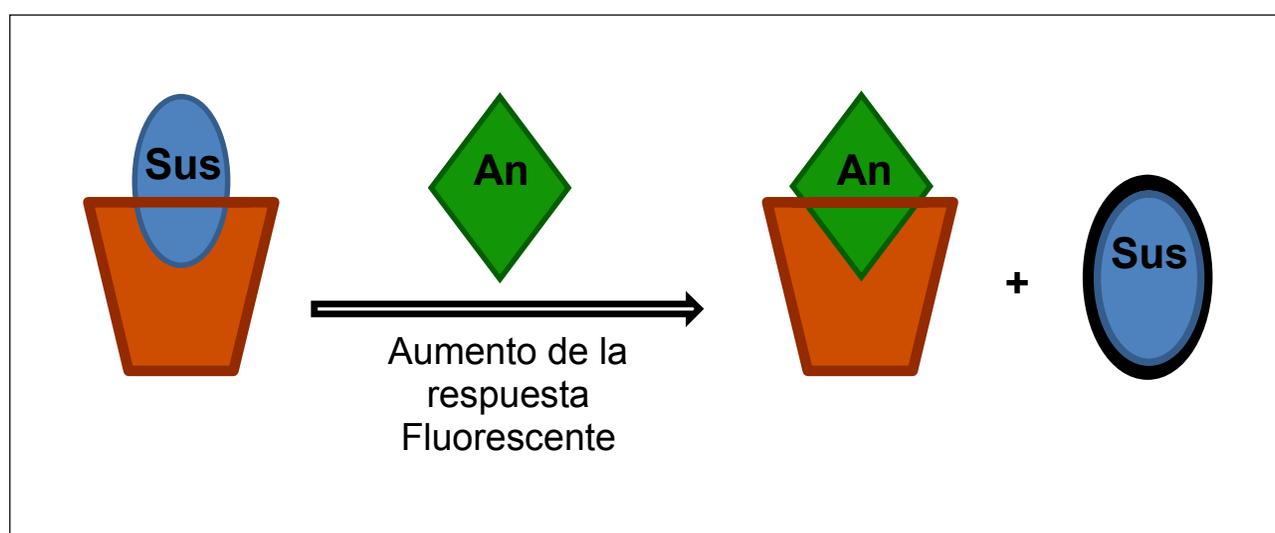
*e-mail: aveglia@mail.fcq.unc.edu.ar

La Química Analítica Supramolecular depende en gran medida de la síntesis y empleo de receptores macrocíclicos (RM) complementarios a los sustratos que se quieren determinar. Los RM más comunes para compuestos orgánicos son las ciclodextrinas (CDs), los calixarenos (CAs) y sus derivados sulfonatos (CA[n]S), que se asocian con dichas moléculas y forman complejos huésped-receptor. Por otra parte, la Fluorescencia (F) es una técnica muy sensible, y dado que es una propiedad que presenta un número limitado de compuestos, es importante poder determinarlos, de manera indirecta.

En estudios previos, se pudo calcular por quenching estático de F la constante de asociación (K_A) para el sistema QUI- β -CD [$K_A=(0,50\pm 0,04)\times 10^2 \text{ M}^{-1}$], QUI-CA[6]S [$K_A=(280\pm 5)\times 10^2 \text{ M}^{-1}$] y QUI-CA[8]S [$K_A=(201\pm 5)\times 10^2 \text{ M}^{-1}$], a $(25,0\pm 0,1)^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=6,994$, considerando una estequiometría de complejación 1:1 por formación de un complejo no fluorescente en el estado basal. A partir de estos resultados, se diseñarán métodos de desplazamiento de la QUI acomplejada en la cavidad de los distintos RM por otros analitos no fluorescentes que compiten por la interacción con la cavidad. Como analitos desplazantes, se utilizarán Glucosa, 3-Clorofenol, 4-Clorofenol y 4-Fluorfenol, cuyas K_A con los RM fueron determinadas en condiciones similares.[1] Estas últimas reflejan una mayor interacción con los RM, lo cual provocaría cambios en la señal de F, por desplazamiento de QUI. Tomando como base lo anterior, se podrían desarrollar métodos analíticos que permitan la determinación de analitos no fluorescentes por reacción de desplazamiento de QUI, restableciendo de este modo la respuesta fluorescente.[2]

Referencias

- [1] Naik, L.R.; Suresh Kumar, H.M.; Inamdar, S.R.; Math, N.N.. Spectroscopy Letters, 38, 645, 2005.
[2] Guo, D. S.; Uzunova, V. D.; Su, X.; Liu, Y.; Nau, W. M.. "Operational calixarene-based fluorescent sensing systems for choline and acetylcholine and their application to enzymatic reactions". Chem. Sci. 2 (2011) 1722.



Development of analytical methods for determination of copper and mercury in phosphate fertilizers by solid sampling using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry

Souza, S O^{1, 2*}; François, L L³; Borges, A R³; Vale, M G R^{3, 4}; Araujo, R G O^{1, 2};

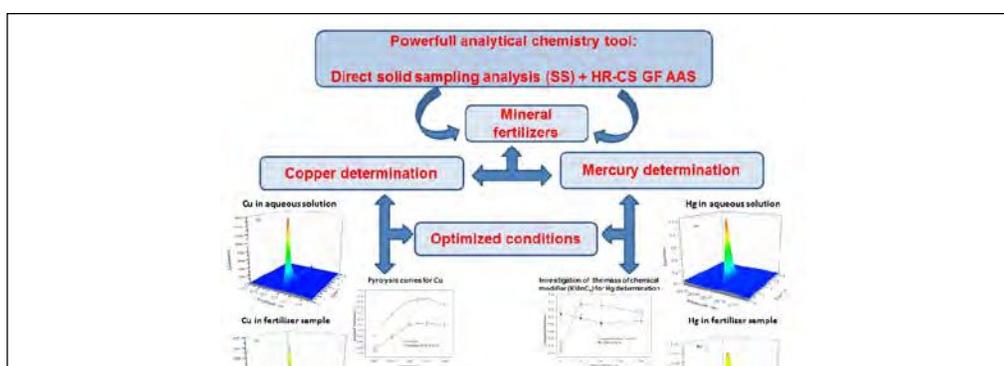
1. Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe (UFS), 49100-000, São Cristóvão (SE), Brasil.
2. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40115-170, Salvador (BA), Brasil.
3. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 91501-970, Porto Alegre (RS), Brasil.
4. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do CNPq-INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador (BA), Brasil.

*e-mail: sidnei.ufs@hotmail.com

The population growth observed in recent decades brought as consequence an increase in food demand, and consequently, the application of agricultural inputs, this farmland not did grow at the same pace. Among these inputs are phosphate fertilizers, which are obtained from phosphate rocks. These fertilizer contains nutrients needed by plants, but may contain contaminants that accumulate in the soil and enter the food chain [1-5]. The present study proposes the determination of Cu and Hg in phosphate fertilizers by solid sampling (SS) using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS). For Cu determination two analytical lines were used: 327.3960 nm and 249.2146 nm. Mercury determination was performed with analytical line at 253.6521 nm and applying 100 μg KMnO_4 as chemical modifier. The optimal pyrolysis temperature for Cu determination was 1300 °C. Atomization temperatures for Cu and Hg were 2400 and 1100 °C, respectively. External calibration curves with aqueous standard solutions were adopted for both elements. The limit of quantification (LoQ) and characteristic mass (m_0) obtained for Cu determination at 249.2146 nm were 64 μg g^{-1} and 1.12 ng, respectively. Using the analytical line at 327.3960 nm, the LoQ was 1.2 μg g^{-1} and m_0 was 0.025 ng. For Hg determination, LoQ and m_0 were 4.8 ng g^{-1} and 0.039 ng, respectively. The accuracy of the proposed methods was confirmed by the analysis of standard reference material (SRM) of trace elements in multinutrient fertilizer (SRM NIST 695). The precision expressed as relative standard deviation (RSD), was better than 8.2% for Hg and 7.7% for the Cu ($n=5$). Four samples acquired in commercial establishments in Salvador city, Bahia, Brazil, were analyzed. The optimized analytical methods were simple, accurate, precise and without spectral interferences.

References

- [1] Borges, A R; Becker, E M; Lequeux, C.; Vale, M G R; Ferreira, S L C; Welz, B; (2011). *Spectrochimica Acta Part B*, 66, 529-535.
- [2] Kane, P F; Hall Jr, W L; (2006). *Journal of AOAC International*, 89, 1447-1466.
- [3] Zhao, X; Wang, D; (2010). *Journal of Environmental Sciences*, 22, 1184-1188.
- [4] Hartley, T N; Macdonald, A J; McGrath, S P; Zhao, F J; (2013). *Environmental Pollution*, 180, 259-264.
- [5] Comte, I; Colin, F; Grunberger, O; Follian, S; Whalen, J K; Caliman, J P; (2013). *Agriculture, Ecosystem & Environment*, 169, 58-68.



Multivariate optimization of the digestion conditions of cat and dog wet feeds

Ávila, D. V. L.^{1*}; Souza, S. O.^{1,2}; Costa, S. S. L.^{1,2}; Garcia, C. A. B.¹; Alves, J. P. H.¹; Passos, E. A.¹; Araujo, R. G. O.^{1,2}

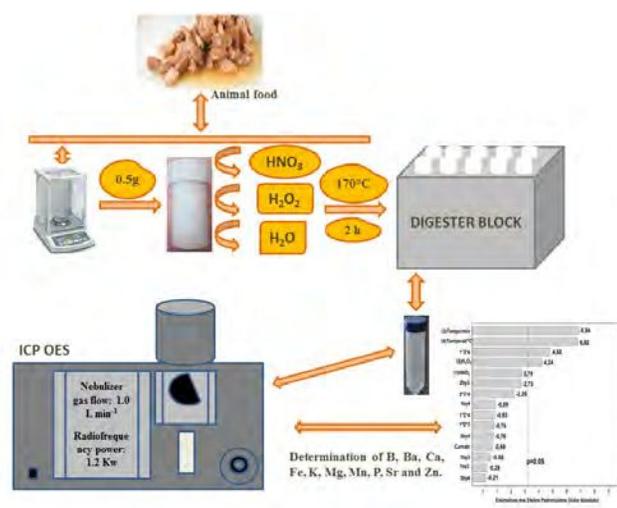
1. Laboratório de Química Analítica (LQA), Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE.
2. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador/BA.

*e-mail: dayara15avila@hotmail.com

This work, a full 2⁴ factorial design for optimization the digestion conditions of wet feed in closed digester block using diluted reagents was applied. The concentration of HNO₃ and H₂O₂, time and temperature were used as variables for conditions digestion. To evaluate the main effects and interactions was used the decomposition efficiency of organic matter (DEOM) as response. From Pareto chart, it was observed that the most significant variables were time, temperature and interaction between the HNO₃, time and temperature, for all the higher levels, as condition of the experiment 2 showed the DEOM of 83.8 % m m⁻¹, which was chosen as condition of compromise of the sample digestion. After optimization, the procedure measured approximately 0.05 g sample (dry mass) in polytetrafluoroethylene (PTFE) pumps with 3,0 mol L⁻¹ HNO₃ and 3,0 m m⁻¹ de H₂O₂ completed a final volume of 10 mL, applied a temperature of 170 °C until time of 120 min. The digested solution was transferred to falcon tubes and completed to 15 mL with deionized water. The analysis was performed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The limits of quantification (LoQ) varied between 0.1 µg g⁻¹ (Mg) and 41,0 µg g⁻¹ (Ca). The accuracy of the analytical method was confirmed by analyzing the certified reference materials of tomato leaves (NIST 1573), apple leaves (NIST 1515) and peach leaves (NIST 1547). The agreement varied between 80,3 ± 0,3 % (Ba) and 114 ± 7 (Zn, n = 3). The precision expressed as relative standard deviation (RSD), being better than 7,3 % (Zn, n = 3). The optimized analytical method was applied in ten of cat and dog wet feeds for determination of Al, B, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr and Zn by ICP OES.

References

- [1] Gazzotti, T. Biagi, G. Pinna, C. Scardilli, M. Grandi, M. Zaghini, G. (2015). *Animal Feed Science and Technology* 202, 81-89.
- [2] Costa, S. S. L.; Pereira, A. C. L.; Passos, E. A.; Alves, J. P. H.; Garcia, C. A. B.; Araujo, R. G. O. (2013). *Talanta*, 108, 157-164.



Desarrollo de una nueva metodología para la caracterización de suelos por TXRF

Rivera, M.*; Ortíz, M.; Cerchietti, L.

Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia Química. Centro Atómico Constituyentes

*e-mail: monicarivera@cnea.gov.ar

La fluorescencia de rayos X por reflexión total es una herramienta analítica que cada vez más va ampliando su campo de aplicación, dentro de las cuales se pueden mencionar el campo biológico, agropecuario, ambiental, geológico, etc [1,2] La amplia versatilidad de esta técnica nos permitió desarrollar un método para la caracterización de suelos, dado que el mismo es un recurso indispensable para el medio ambiente y el ser humano.

El método desarrollado involucra la medición directa de muestras en suelo y sedimentos. Para el análisis se toman 250 mg del material, previamente secado y molido. Para la suspensión se utiliza una solución de polivinil alcohol (PVA) al 0.1%, con el agregado de Ga como estándar interno. Para el análisis se utilizan 5µL de la suspensión sobre portamuestras de cuarzo. Se utilizaron 10 estándares certificados de suelos, sedimentos y cenizas para la calibración del equipo. El análisis se realizó tomando 10 réplicas de cada estándar [3].

El equipo que se utilizó para el desarrollo del método es un espectrómetro fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) S2 Picofox (Bruker) con tubo de Mo, con potencia máxima de 50W, detector tipo SDD con área de 10mm² y resolución de 160 eV.

Este método se desarrolló con el fin de aplicarlo a muestras de exploración, y ambientales que sean de interés para la CNEA.

Referencias

- [1]Klockenkämper R, von Bohlen A. *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications)*. 2014. Wiley
- [2] De La Calle, N. Cabaleiro, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho (2013). *SpectrochimicaActa Part B*, 90, 23-54
- [3] Towett E., Shepherd K., Cadisch. 2013. *Science of The Total Environment* 463-464C:374-388 *Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF)*.

Caracterización y evaluación de un interruptor supramolecular para la detección de nanopartículas metálicas

Núñez, R.N.; Veglia, A.V.; Pacioni, N.L.*

INFIQC-CONICET-Universidad Nacional de Córdoba, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Haya de la Torre y Medina Allende s/n, X5000HUA, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*e-mail: nataliap@fcq.unc.edu.ar

La mayor atención acerca de las nanopartículas metálicas (NP) se ha centrado en sus aplicaciones en diversas áreas con importantes avances en su empleo como sensores, en procesos de separación y en nanoremediación. Sin embargo, aún no se encuentran métodos analíticos estandarizados que permitan detectar y evaluar las NP en el medio ambiente con el fin de establecer regulaciones para estos nuevos materiales. Actualmente, uno de los grandes desafíos es el desarrollo de estrategias analíticas que permitan detectar estas nanopartículas y faciliten su cuantificación en estudios ambientales, principalmente en sistemas acuáticos, por métodos simples y de bajo costo.

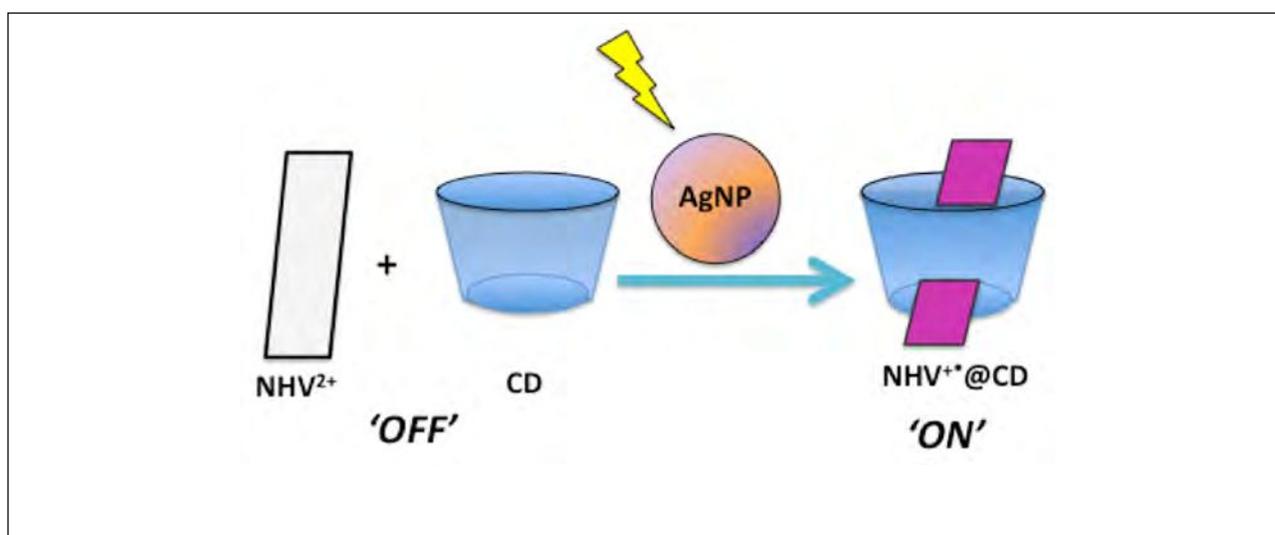
Los interruptores supramoleculares se encuentran entre los compuestos químicos más atractivos dado que estas entidades pueden presentar modificaciones en su estructura por acción de diversos estímulos externos como excitación con luz, variaciones en potenciales redox, pH del medio, etc. Existen numerosos tipos, siendo los pseudorotaxanos una de las especies más versátiles. Por ejemplo, los procesos de asociación-disociación en los pseudorotaxanos pueden ser inducidos mediante el empleo de un estímulo externo [1].

El N,N'-diaminopropyl-4,4'-bipiridinio (NHV^{2+}) es un derivado de viológeno que puede reducirse al correspondiente radical catión con una absorción característica alrededor de 610 nm [2]. La reducción puede ser clásica empleando un agente reductor, o inducida por luz. Además, se conoce que estos radicales cationes pueden formar pseudorotaxanos con receptores macrocíclicos, tales como ciclodextrinas, estabilizándolos y disminuyendo los potenciales de reducción [3].

En este trabajo indagamos sobre los procesos de asociación-disociación del pseudorotaxano formado por NHV^{2+} con β -ciclodextrina e hidroxipropil- β -ciclodextrina empleando estímulos externos. Se utilizó la reducción clásica de NHV^{2+} con ZnS_2O_4 a pH 7,0 y a pH 11,0 en ausencia de AgNP o asistida por irradiación a 395 nm en presencia de AgNP. En base a los resultados obtenidos se discutirá la potencialidad del sistema para detectar este tipo de NP.

Referencias

- [1] Klajn, R.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B.A.B. (2010) *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2203-2237.
- [2] Ebbesen, T.W.; Manning, L.E.; Peters, K. S. (1984) *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 7400-7404.
- [3] Mirzoian, A.; Kaifer, A.E. (1997) *Chem. Eur. J.* 3, 1052-1058.



Determination of zinc in dry feeds for cats and dogs by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry: an alternative for direct solid simple analysis

Araujo, R G O^{1, 2*}; Ávila, D V L¹; Souza, S O^{1, 2}; Costa, S S L^{1, 2};
Garcia, C A B¹; Passos, E A¹

1. Laboratório de Química Analítica (LQA), Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Brasil.
2. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.

*e-mail: rgoa01@terra.com.br

This work, an analytical method to determine zinc in dry feeds for cats and dogs by energy dispersive fluorescence X-ray spectrometry (EDXRF) was applied. The samples of dry feed for dog and cat were powered in ball mill to obtain a particle size $<65 \mu\text{m}$, being prepared in the form of pellets and analyzed directly by EDXRF. The limit of quantification (10σ) was 0.4 mg kg^{-1} . The accuracy was evaluated by comparing independent methods. The samples were also analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). In Table 1 shows the Zn concentrations in dry feeds by both independent analytical methods: EDXRF versus ICP OES. The paired t-test was applied between the zinc concentrations and showed not significantly different for confidence level of 95%. The variance analysis was also applied to the results by independent methods, and also not showed significant difference for confidence level of 95%. The precision was expressed as relative standard deviation (RSD $n = 3$), being better than 4.55%. The analytical method was simple, rapid, accurate and precise for the determination of Zn in dry feeds for cats and dogs by EDXRF for direct solid simple analysis.

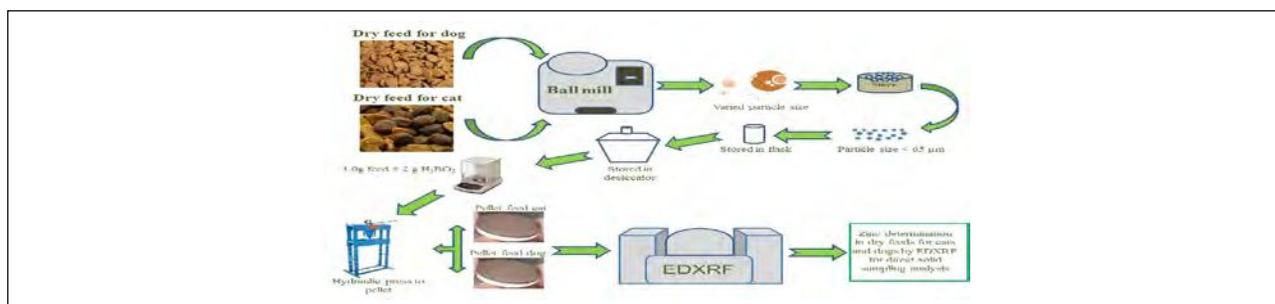
Table 1. Comparison of results for determination of Zn by EDXRF and ICP OES.

Dry feed	Zn (mg kg^{-1})			
	ICP OES	EDXRF	%E	%RSD
Dog 1	80.1 ± 5.0	72.5 ± 4.6	-9.5	2.55
Dog 2	185 ± 6.0	203.0 ± 12.1	9.7	2.40
Cat 1	84.9 ± 1.0	86.2 ± 4.5	1.6	2.08
Cat 2	73.5 ± 2.0	81.8 ± 0.4	11.3	0.20
Cat 3	173 ± 4.0	186.0 ± 0.6	7.5	0.14
Cat 4	62.7 ± 2.0	73.4 ± 6.0	17.0	3.27
Cat 5	154 ± 3.0	138.0 ± 15.6	-10.4	4.55

$$\% E = [(Conc. EDXRF - Conc. ICP OES) / Conc. ICP OES] \times 100$$

References

- [1] Teixeira, A. P.; Quintella, C.M.; Korn, M. G. A.; Fernandes, A. P.; Castro, M. T. P. O.; (2012) *Química Nova*, 35, 1133.
- [2] Costa, S. S. L; Pereira, A. C. L; Passos, E. A.; Alves, J. P. H.; Garcia, C. A. B; Araujo, R. G. O. (2013). *Talanta*, 108, 157-164.



Method development for the determination of cadmium in vegetables of Solanaceae family using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis

Siqueira, M P M¹; Borges, A R²; Vale, M G R^{2*}

1. Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre (RS) Brazil.
2. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre (RS), Brazil.

*e-mail: mgrvale@ufrgs.br

Due to great the great diversity of vegetables, they are divided, according their characteristics, into categories. Among these categories are the families. Grouping vegetables into their botanical families is useful, as closely related plants within a family often share similar cultural requirements and the same or similar pest and disease problems. The Solanaceae family includes the bell pepper, tomato, eggplant, potato, pepper and physalis [1]. These vegetables are highly appreciated because they contain a large amount of nutrients [2]. With the growing demand for healthier foods, the vegetable consumption increases and requires a high agricultural production. For this, the use of fertilizers and pesticides is necessary, which might contain metals in their formulation causing contamination of agriculture [3].

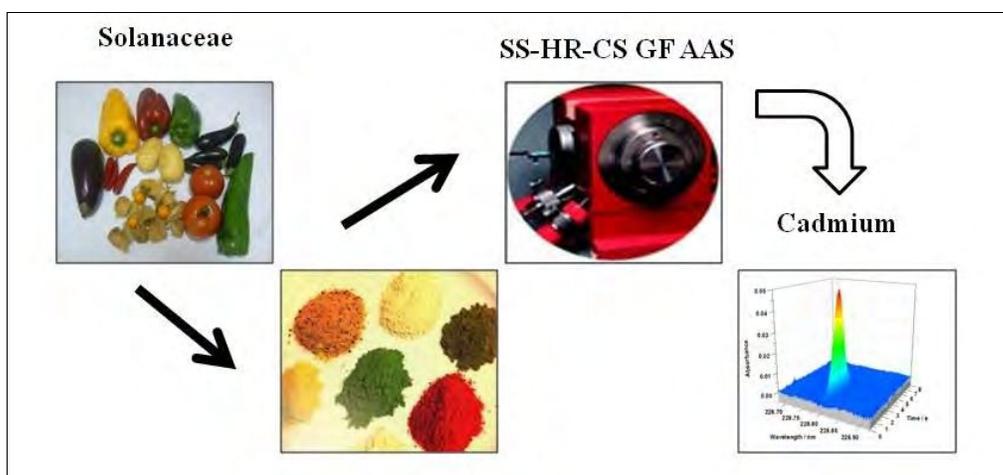
Cadmium, accordingly to its content, can be extremely toxic, and may cause anemia and respiratory problems [4]. The goal of the present work is the development of a method for the determination of cadmium in vegetables of Solanaceae family using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. For the determination of cadmium, the absorption was measured using center pixel (CP) and the two adjacent pixels at each side (CP \pm 1) at 228.802 nm. It was possible using a pyrolysis temperature of 1000 °C and an atomization temperature of 1500 °C applying Pd/Mg as the chemical modifier. The characteristic mass and limit of detection were 0.42 pg and 0.38 ng g⁻¹, respectively. The accuracy of the proposed method was verified using the certified reference material spinach leaves (NIST SRM 1570a). The concentration of cadmium found was between 0.01 and 0.05 μ g g⁻¹.

References

- [1] Joly, A.B. *Botânica: introdução a taxonomia vegetal*. 1985, Companhia Editora Nacional.
- [2] Santos, I.S. Barbedo, C.J. Pizigatti, R. Ferreira, J.M. Nakagawa, J. (1990). *Horticultura Brasileira*, 8, 19-23.
- [3] Borges, A.R., Becker, E.M., Lequeux, C., Vale, M.G.R., Ferreira, L.C.S., Welz, B. (2011). *Spectrochimica Acta Part B.*, v. 66, 529-535.
- [4] Nordberg, G.F., Nogawa, K., Nordberg, M. *Handbook on the Toxicology of Metals*. 2015, Editorial Academic Press.

Acknowledgments

CNPq, CAPES



Determination of Pb in sunscreen by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct analysis

Zmozinski, A. V.¹; Preto, T.¹; Borges, A.R.¹; Duarte, Á. T.¹; Vale, M.G.R.*^{1,2}

1. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre (RS)Brazil
2. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do CNPq, INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador (BA)Brazil.

*e-mail: mgrvale@ufrgs.br

In order to protect the skin against the harmful effects of UV radiation, the most common approach is the application of sunscreen [2]. During the past decades, it was recognized that some applied substances, which has metals, such as lead in their formulations, might penetrate into/through human skin and produce systemic toxic effects [3].

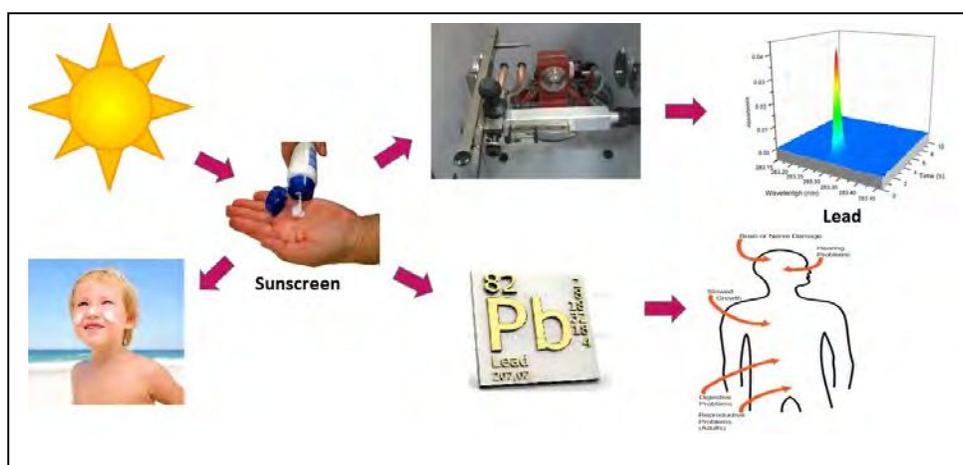
A fast and reliable analytical method for the determination of lead in sunscreen samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS) with direct analysis is proposed. The analytical line at 283.306nm was used for lead determination. Atomic absorption was measured using the center and the two adjacent pixels (CP±1). The samples were weighed (0.1mg–6.0mg) on pyrolytic graphite platforms using a microbalance. The transference of samples to the atomizer was performed using a manual solid sampler module. In order to establish the instrumental parameters of heating program, pyrolysis and atomization curves with a sample and an aqueous solution were accomplished. A pyrolysis temperature of 1200°C and an atomization temperature of 2100°C were used. A study with the solution Pd/Mg as chemical modifier was performed and its use was required to ensure that there was no loss of analyte. The calibration was with aqueous standard solutions. The precision of the method was verified by the relative standard deviation (n=6) for the eight samples and values lower than 10% were found. The figures of merit were: a characteristic mass of 10pg; a limit of detection of 5µg kg⁻¹; a limit of quantification of 18µg kg⁻¹. For assessment of the accuracy of the method, sunscreen samples were digested. The results obtained with direct determination of Pb in sunscreen samples and with acid digestion were statistically in agreement. The developed method for analysis of sunscreen samples is accurate, simple, fast and suitable for routine application.

References

- [1] Zachariadis, G.A., Sahanidou, E. (2009). *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 50, 342–348.
- [2] Le, Trieu H.; Bui, Anh T.; Le, Tien K. (2014). *Powder Technology*, 268, 173–176.
- [3] Bocca, Beatrice; Pino, Anna; Alimonti, Alessandro; Forte, Giovanni (2013). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 68, 447–467.

Agradecimientos

CNPq, CAPES



Development of method for the determination of chromium in shale samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sample analysis

Jesus, J L F¹; Borges, A R²; Vale, M G R^{2, 3}; Welz, B^{3, 4*}

3. Faculdade de Química, Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 90619-900, Porto Alegre (RS) Brazil.
4. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre (RS) Brazil.
5. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do CNPq-INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador (BA) Brazil.
6. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis (SC) Brazil.

*e-mail: w.bernardo@terra.com.br

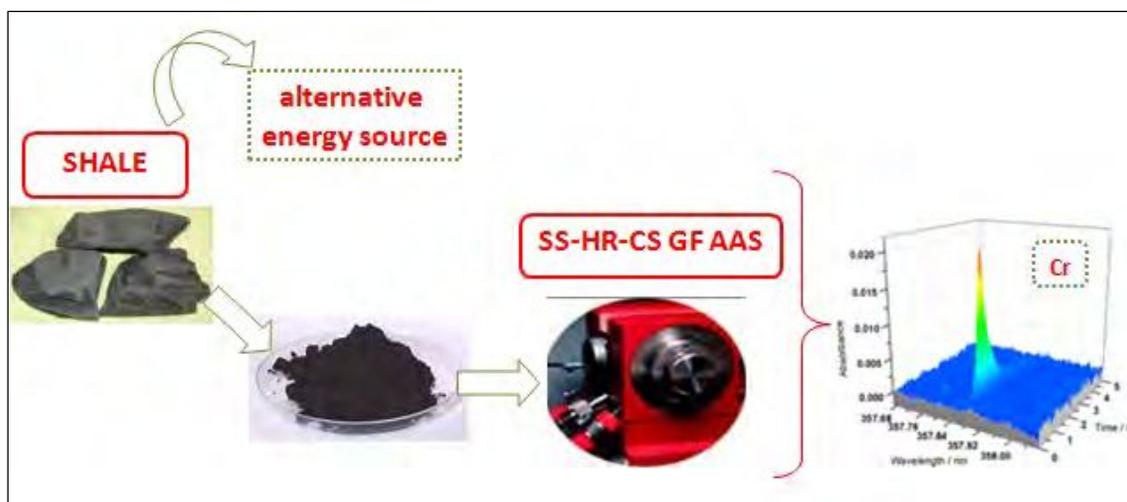
Shales are rocks formed by the consolidation of marine algae and animals, which contain kerogen, generating a mixture of organic matter of wax and which, when heated, produces liquid hydrocarbon as an oil [1]. This type of material is a new alternative energy source. The byproducts of shale may contain nutrients, acting as soil conditioners for agriculture [2]. However, these rocks can contain potentially toxic elements. The present study proposes to develop a method for chromium determination in shale samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sample analysis. The sample preparation consisted of milling and the particle size was controlled using a 250 μm polyester sieve. The equipment contrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Germany) was used for the determination applying the analytical line at 357.868 nm. Due to the high chromium concentration in the samples, an argon gas flow of 0.1 L min^{-1} was used in the atomization step. The integrated absorbance signal remained linear up 0.150 mg of sample. The pyrolysis and atomization temperatures were optimized at 1500 $^{\circ}\text{C}$ and 2500 $^{\circ}\text{C}$, respectively. The characteristic mass was 8 μg and the limits of detection and quantification were 51 ng g^{-1} and 169 ng g^{-1} , respectively. The accuracy was verified using the certified reference material SARM 18 (coal) and the value found was in agreement with the certified value. Three samples of shale were investigated and the concentrations found were between 3.8 and 14 $\mu\text{g g}^{-1}$. The standard deviation was less than 10%. The HR-CS GF AAS was precise and accurate, enabling rapid analysis with the minimal sample preparation. Although there is no legislation to monitor the maximum levels of chromium in shale samples, these values are below the 500 ng g^{-1} , stipulated by the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply of Brazil for soil conditioners.

References

- [1] Niu M., Wang S., Han X., Jiang X. (2013). *Applied Energy*, 111, 234–239.
- [2] Lanxin L., Chun Z., Hongjuan L., Dengguo L., Guangwen X. (2015). *Fuel Processing Technology*, 138, 147–155.

Acknowledgments

CNPq, CAPES



Method development for sequential determination of cadmium and chromium in yerba mate (*Ilex paraguariensis*) by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sample analysis

Bazanella, D. N.¹; Borges, A. R.¹; Zmozinski, A. V.¹; Vale, M. G. R.^{1,2}; Welz, B.^{2,3*}

1. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre (RS) Brazil.
2. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia do CNPq-INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador (BA) Brazil.
3. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis (SC) Brazil.

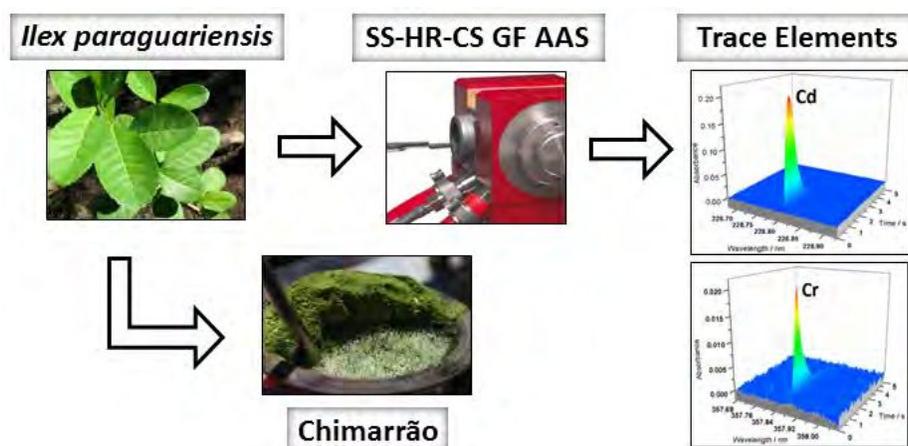
*e-mail: w.bernardo@terra.com.br

Yerba mate is a plant native to South America, used in the preparation of stimulating beverages. It is widely consumed as hot tea (chimarrão) or cold (tererê) [1]. For the high agricultural production, the application of inputs is necessary, which can contain metals in the formulation causing contamination of agriculture [2]. Cadmium is a toxic element in the biological processes [3]. The toxicity of chromium depends on the oxidation state [4]. Cr (III) is an essential element, but in excess causes health damages; Cr (VI) is carcinogenic [5]. The goal of this work was to develop an analytical method for the sequential determination of cadmium and chromium in yerba mate by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis (SS-HR-CS GF AAS). The particle size of the sample was controlled using a 250 μm polyester sieve. The analytical line at 228.802 nm was used for cadmium and 357.869 nm for chromium. Pyrolysis temperature of 450 $^{\circ}\text{C}$ and atomization of 1500 $^{\circ}\text{C}$ for cadmium and 2500 $^{\circ}\text{C}$ for chromium, were optimized. The limit of detection was 4.9 ng g^{-1} for cadmium and 10.4 ng g^{-1} for chromium, calculated for a sample mass of 0.1 mg. The characteristic mass was 0.37 μg for cadmium and 2.4 μg for chromium. For the evaluation of the accuracy was used the reference material NCS ZC73014 (tea leaves) and the values found were in agreement with the certified values. In order to evaluate the leaching of these elements into the water, the samples were maintained under heating (60 - 70 $^{\circ}\text{C}$) for 10, 30, 60 and 120 minutes. The leaching was up to 25% of cadmium and 58% chromium. Only for one sample, longer contact time with the water favored greater leaching. The method was accurate, simple and suitable for routine application.

References

- [1] Bracesco, N.; Sanchez, A. G.; Contreras, V.; Menini, T.; Gugliucci, A. (2011). *Journal Ethnopharmacol*, 136, 378-384.
- [2] Firme, L. P.; Villanueva, F. C. A.; Rodella, A. A. (2014). *Química Nova*, 37, 956-963.
- [3] Sandstead, H. H.; AU, W.; *Handbook on the toxicology of metals*. 2007, Nordberg, G. F.; Fowler, B. A.; Nordberg, M.; Friberg, L., 3^o ed., Academic Press, Elsevier Inc.: California.
- [4] Sussulini, A.; Arruda, M. A. Z. (2006). *Eclética Química*, 31, 73-80.
- [5] Canadian Council of Ministers of the Environment [CCME], 1999a

Acknowledgments: CNPq, CAPES



Extração em fase sólida magnética *on-line* empregando um sistema em fluxo-batelada para determinação de Cd em óleos comestíveis

Barreto, I.S.¹; Lima, M.B.²; Andrade, S.I.E.³; Araújo, M.C.U.³; Almeida, L.F.³

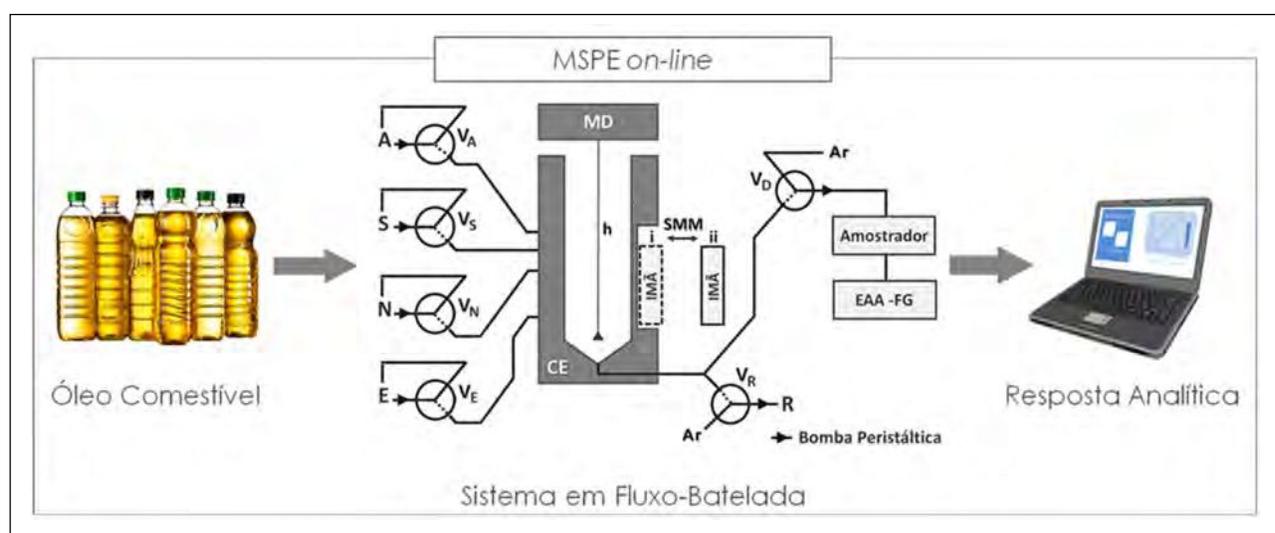
1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, Monteiro, Paraíba, Brasil.
2. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada, Pernambuco, Brasil.
3. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil.

*e-mail: inaka.barreto@ifpb.edu.br

Um método novo e eficiente para a realização automática da extração em fase sólida magnética (MSPE) *on-line*, sem empregar coluna para o empacotamento do adsorvente magnético é apresentado pela primeira vez. Nesta estratégia um sistema em fluxo-batelada [1] foi empregado e a sua potencialidade foi demonstrada na extração e pré-concentração de traços de cádmio em óleos comestíveis, antes da determinação por ETAAS com atomização em forno de grafite. Nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Al_2O_3$ foram sintetizadas e funcionalizadas com 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) e dodecil sulfato de sódio (SDS). A metodologia automática seguiu basicamente o procedimento da MSPE manual [2] e consistiu em diluir, no interior da câmara de extração, a amostra de óleo comestível com acetona e adicionar as nanopartículas para promover a adsorção do analito sobre a superfície das esferas. Em seguida o analito alvo é separado do meio através de um campo magnético externo, desorvido com uma solução de 2% HNO_3 e encaminhado para detecção. Vários fatores que poderiam influenciar o processo, tais como o pH, o volume da amostra, a quantidade de adsorvente magnético e a concentração do eluente foram estudados. Nas condições tidas como ótimas o limite de detecção, o desvio padrão relativo e o fator de pré-concentração foram estimados em $2,6 \text{ ng L}^{-1}$ ($n = 5$), 3,3 % ($n = 5$) e 45, respectivamente. O método proposto foi aplicado em diferentes amostras de óleo comestível e os resultados concordaram com o método de referência. É importante salientar que o uso desta nova estratégia não se limita à aplicação mencionada neste trabalho. As características do sistema em fluxo-batelada oferecem novos horizontes para as metodologias envolvendo a MSPE *on-line*, não se restringindo aos sistemas em fluxo tradicionais [3].

Referências

- [1] Diniz P.H.G.D., et al. (2012). *Trends in Analytical Chemistry*, 35, 39-49.
- [2] Lucena, R., et al. (2011). *Journal of Chromatography A*, 1218, 620-637.
- [3] Giakisikli, G., et al. (2013). *Analytica Chimica Acta*, 789, 1-16.



Medición Óptica de Potencial Redox por Videofotografía Digital

*Carrone, G. *, Etchenique, R.*

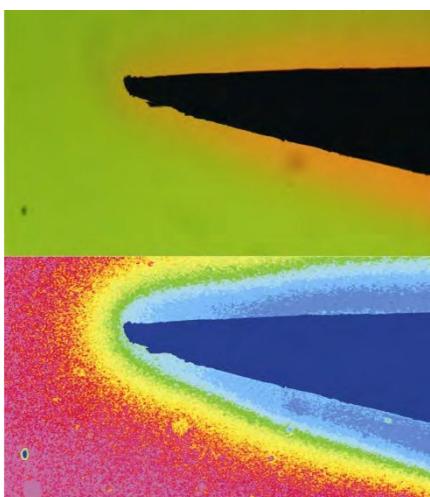
DQIAyQF, INQUIMAE, FCEyN-UBA. Intendente Güiraldes 2160, CABA.

*e-mail: carroneguillermo@gmail.com

En este trabajo se describe un sensor molecular de potencial redox el cual puede ser utilizado para la obtención de imágenes mediante el uso de microscopía de transmisión. Este sensor está constituido por un complejo de la familia Ru-Bipi, en el cual ambas especies (oxidada y reducida) poseen espectros de absorción tales que permiten el registro de imágenes por medio compatibles con la respuesta de los canales de una cámara digital. Se utiliza el canal G (verde) para medir la especie reducida, y el R (rojo) la especie oxidada, permitiendo una medición directa o ratiométrica. El uso de estos dos canales de la cámara digital permiten dejar libre el canal B (azul) para el caso en el cual sea necesario utilizar algún tipo de actuador fotoquímico o para alguna medición adicional.

El complejo utilizado como sensor molecular es el $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4\text{AP})_2]^{n+}$ (con $n = 2$ para la especie reducida y $n = 3$ para la especie oxidada). La especie reducida posee un máximo de absorción a 493 nm y la oxidada a 745 nm. Se utilizaron LEDs de 515nm y 630nm como sistema de iluminación cuasi-monocromático. La absorptividad molar de la especie reducida a 515nm y la oxidada a 630nm son similares, permitiendo un aprovechamiento máximo de la respuesta de la cámara sin saturación.

Este tipo de sensor se utilizó para realizar la determinación del potencial redox en un sistema formado por piezas de hierro en una solución acuosa 2mM del sensor. La oxidación del objeto de hierro generada por la reducción del sensor, permite obtener imágenes microscópicas relacionadas a la corrosión del mismo en tiempo real. El potencial redox en cada punto del sistema se calcula usando los valores de intensidad de luz obtenidos en la medición, mediante la ecuación de Nernst.



Validación de un método para promecarb en agua corriente y pomelo rosado por quenching de fluorescencia de C-*n*-butil[4]resorcinareno

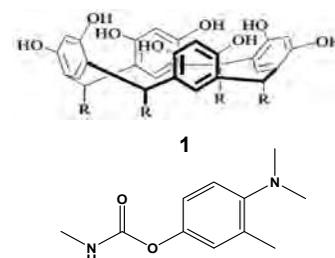
Salas, S.D.; Veglia, A.V.*

Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, Córdoba, C.P. X5000HUA, Argentina.

*e-mail: aveglia@fcq.unc.edu.ar

El aumento de la población mundial ha generado una mayor demanda de productos alimenticios. El uso de pesticidas ha permitido el aumento del volumen de alimentos producidos, y el mejoramiento de la conservación de frutas y verduras. Por otra parte, residuos de pesticidas pueden ser encontrados en alimentos, en el suelo y en agua, lo cual constituye un riesgo potencial para la salud humana. Consecuentemente, son necesarias estrictas regulaciones de los límites máximos permitidos de residuos de pesticidas en alimentos [1].

En este trabajo se presenta el desarrollo de un método analítico basado en la interacción supramolecular entre C-*n*-butil[4]resorcinareno (**1**, R = *n*-C₄H₉) y el pesticida N-metil carbamato promecarb (**2**). El método propuesto fue validado mediante ensayos de recuperación del pesticida en agua corriente y pomelo rosado.

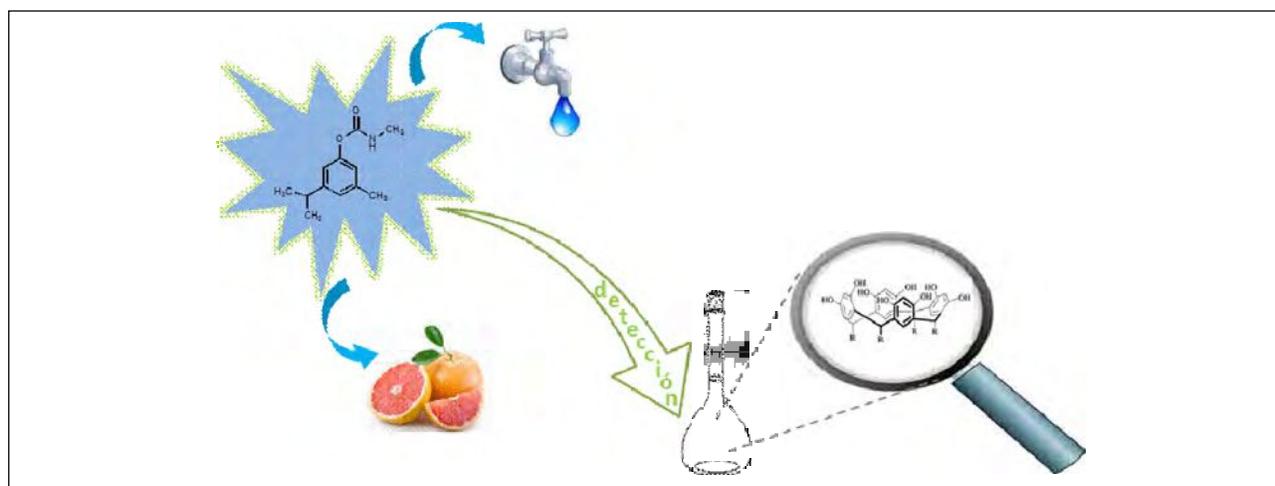


La interacción huésped-receptor entre **1** y **2** fue estudiada por espectroscopia de fluorescencia. Por esta última, se observó que la emisión de fluorescencia de **1** es atenuada por **2** y la constante determinada a partir de la curva de Stern-Volmer ($K_{SV} = 1,18 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) en 2% metanol/buffer fosfato pH=5,80, [1]=1,00 μM , a 25,0 °C, excitándose a 287 nm donde el pesticida no absorbe. El límite de detección determinado fue 1,62 $\mu\text{g/mL}$.

Las aplicación del método propuesto en soluciones conteniendo agua corriente, sin pre-tratamiento, al 5% v/v (4 niveles de fortificación de **2**) y al 10% v/v (2 niveles de fortificación de **2**) dio excelentes valores de recuperación (96-103%) con CV de (1-6), sin evidenciarse efecto matriz. Las muestras de pomelo rosado debieron ser tratadas según un procedimiento reportado con algunas modificaciones [2,3]. Las recuperaciones obtenidas a dos niveles de fortificación del pesticida en extracto de pomelo rosado fueron aceptables (84-93%) con CV de (3-7). Por lo tanto, estos resultados demuestran la aplicabilidad del método para la cuantificación exacta y eficiente de **2** en muestras de agua corriente y en pomelo rosado.

Referencias

- [1] Fernández, V.C.; Domingues, V.F.; Mateus, N.; Delereu-Matos, C. (2011). *Journal of Chromatographic Science*, 49, 715-730.
- [2] Krause, R.T. (1980). *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 63, 1114-1124.
- [3] Pacioni, N.L.; Veglia, A.V. (2007). *Analytica Chimica Acta*, 583, 63-71.



Determinación de aditivos en recubrimientos galvánicos (cincado)

*Sciscenko, I.; Pedre, I.; Hunt, A.; Bogo, H.; González, G.A.**

INQUIMAE– Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – (1428) Buenos Aires; Argentina

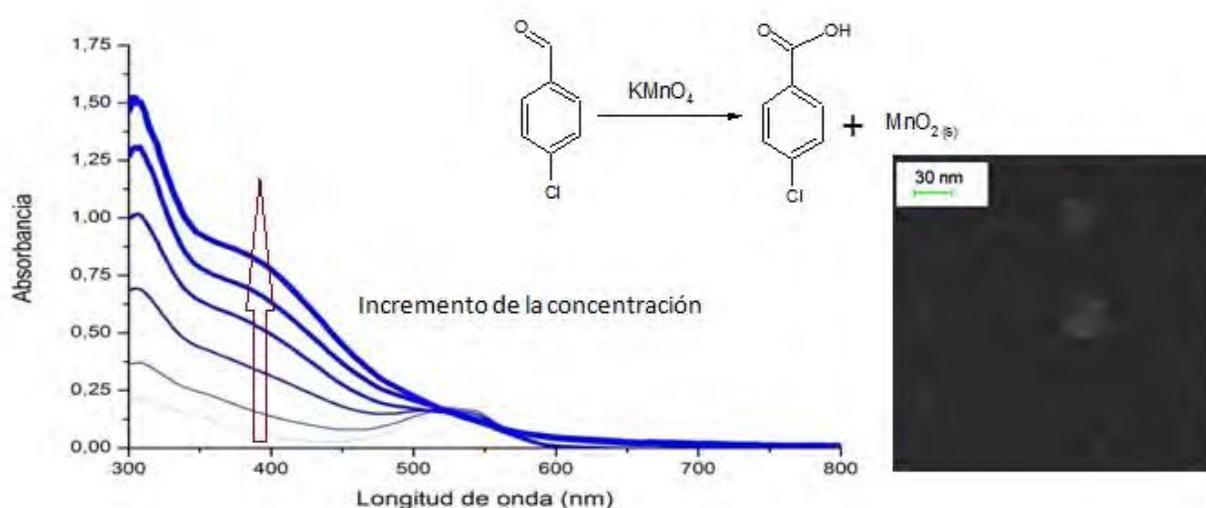
*e-mail: graciela@qi.fcen.uba.ar

La función de los recubrimientos galvánicos (cincado, niquelado, cromado, etc) es recubrir piezas o partes metálicas, ya sea para protegerlas de la corrosión o bien con fines decorativos. El electrolito empleado en el proceso es una solución de sales metálicas del catión que se electrodepositará, reguladores de pH y además se agregan sustancias orgánicas como tensioactivos, agentes reductores, niveladores y abrillantadores. Normalmente la cuantificación y caracterización de los aditivos comerciales no son de fácil acceso, y se requiere de la infraestructura de un laboratorio y/o sofisticado instrumental, lo que impide a las empresas del sector realizar el control de calidad del proceso, monitorear el uso de productos químicos, y establecer formas seguras de tratamiento y reutilización de aguas residuales.

En este trabajo se emplearon soluciones comerciales de aditivos para galvanoplastia de cinc (proceso de cincado), identificadas como abrillantador y nivelador, cedidos por colaboración con la Comisión de Seguridad, Medio Ambiente y Salud Ocupacional de ADIMRA (Asociación de Industrias Metalúrgicas de la República Argentina) y Obdulio Pennella S.A. En primer término se realizó una extracción en éter etílico para aislar las sustancias y se procedió a su identificación por CG-masa de los componentes principales, resultando ser para el caso del abrillantador: o-clorobenzaldehído y 3-buten-2-ona-4-fenilo y para el nivelador: ácido benzoico, y en menor proporción los mismos compuestos presentes en el abrillantador. Se desarrolló un método que permite determinar la concentración de nivelador y abrillantador, siguiendo [1-2], se emplea la oxidación del aldehído con permanganato de potasio, generando nanopartículas de MnO_2 , de las cuales la absorbancia del plasmón de resonancia, con un máximo en 400 nm, permite la cuantificación del aditivo en la región del visible en una forma sencilla y de económica implementación en el rango de concentraciones adecuadas para su utilización.

Referencias

- [1] Mulvaney, P. (1990). *J. Phys. Chem.* 94, 8339-8345.
- [2] Luo, Y (2007) *Materials Letters* 61, 1893-1895



Performance metodológica de la determinación de selenio en licor ruminal por plataforma de hidruros acoplado a espectroscopia de absorción atómica

Brambilla, E.C.*; Cseh, S.B.; Guaita, S.M.; Fernández, E.L.; Drake, M.L.; Poo, J.I.

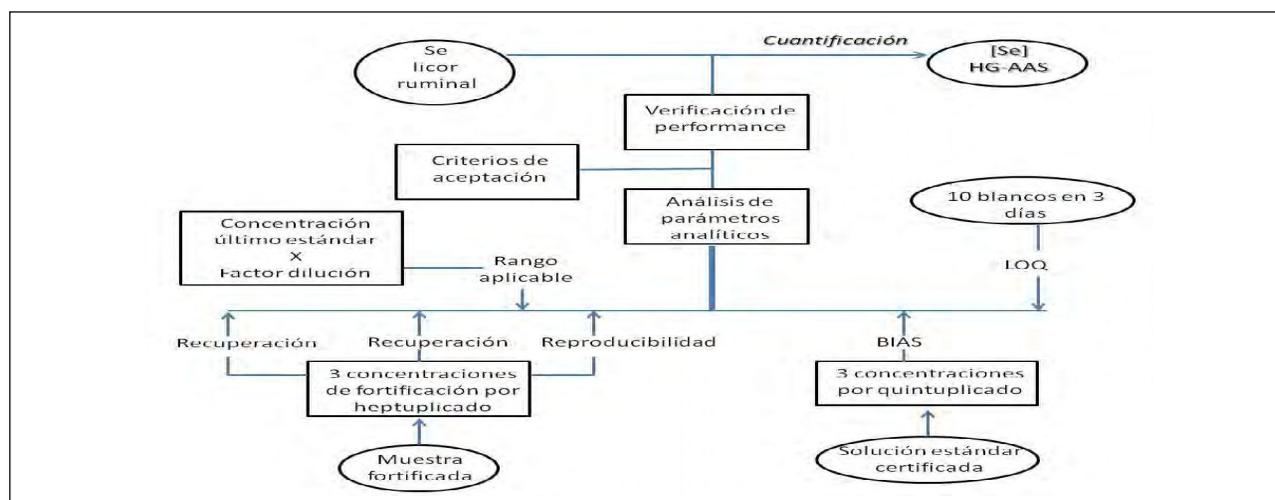
Unidad Integrada Balcarce (INTA-UNMdP).

*e-mail: brambilla.emilio@inta.gob.ar

En mamíferos, el selenio (Se) es un oligoelemento utilizado por múltiples enzimas en diversas vías metabólicas [4, 5]. En rumiantes, el Se de los alimentos es liberado por microorganismos hacia el licor ruminal y esto permite luego la absorción en el intestino delgado [6]. Según lo establecido por la Association of Official Analytical Chemists (AOAC), analizar los requerimientos de performance de un método estándar es un concepto novedoso y aplicable voluntariamente en laboratorios. La AOAC prescribe el mínimo de requerimientos de performance analítica en su guía de métodos estándares [1]. La cuantificación de Se por espectroscopia de absorción atómica acoplada a plataforma de hidruros (HG-AAS) en licor ruminal bovino es categorizada como una determinación cuantitativa de elemento traza, lo cual define los parámetros analíticos necesarios para evaluar la idoneidad de la técnica. Estos parámetros, teniendo en cuenta el criterio de aceptación (CA), son: rango aplicable (CA=1-20 ppb), Bias (CA= \leq 15%), precisión (repetibilidad (CA= CV $<$ 21%) y reproducibilidad (CA= CV $<$ 32%), recuperación (CA= 60-115 %) y límite de cuantificación (LOQ) (CA= $<$ 1ppb). La técnica que se utilizó se basa en la digestión del licor con HClO_4 (c), H_2SO_4 (c) y HNO_3 (c) a temperaturas que van de los 120 °C a 180 °C, luego se pre-redujo el digesto en HCl al 50 % y se generó el hidruro de Se (SeH_2) con borohidruro de sodio al 0,2%, el cual se cuantificó en el HG-AAS [2, 3]. Se trabajó con un HG-AAS Analyst 700, acoplado a un FIAS 100. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: LOQ 0.993 ppb, Bias 3,6%, precisión de repetibilidad CV 8,606 % y reproducibilidad de CV 10,2%, recuperación 100,88 % y rango aplicable 0.993 – 50 ppb. Los valores antes expuestos están alineados dentro de los requerimientos mínimos indicados en la guía de la AOAC.

Referencias

- [1] Association of Official Analytical Chemists (AOAC) internacional. *Appendix F: Guidelines for Standards method Performance Requirements*. 2012, AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS.
- [2] Tinggi, U; Reilly, C y Patterson, C M (1992). *Determination of selenium in foodstuffs using spectrofluorometric and hydride generation atomic absorption spectrometry*. Journal of food composition and analysis, 5, 269-280.
- [3] Alfthan, G (1984). *A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry*. Analytica chimica acta, 165, 18-194
- [4] Kumar, N; Garg, A K; Dass, R S; Chaturvedi, V K; Mudgal, V; Varshney, V P (2009). *Selenium supplementation influences growth performance, antioxidant status and immune response in lambs*, Animal feed science and technology, 153(1), 77-87.
- [5] Beckett, GJ; Arthur, JR (2005). *Selenium and endocrine system*. Journal of Endocrinology, 184, 455-465.
- [6] Suttle, NF. *Mineral nutrition of livestock*. 2010, 4º Ed., editorial CABI.



p-ter-butil-tiacalix[4]areno como sensor de ácido cafeico y paraquat

Miñambres, G G; Majul Orihuela, M E; Veglia, A V*

Instituto de Investigaciones en Físico Química de Córdoba (INFIQC), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria. 5000 Córdoba, Argentina.

*e-mail: aveglia@fcq.unc.edu.ar.

Compuestos de interés biológico relacionados con enfermedades o con efectos beneficiosos en el humano requieren de métodos sensibles para su detección, entre éstos se eligieron paraquat (PQ) y ácido cafeico (AC).

PQ es un agroquímico empleado para el control de maleza, de rápida acción, no selectivo, mata tejidos al contacto y es peligrosamente venenoso para los humanos. Por otra parte, el AC se encuentra entre los aditivos naturales empleado como suplemento dietario, es inhibidor carcinogénico y previene el estrés oxidativo inducido por PQ en ratas.

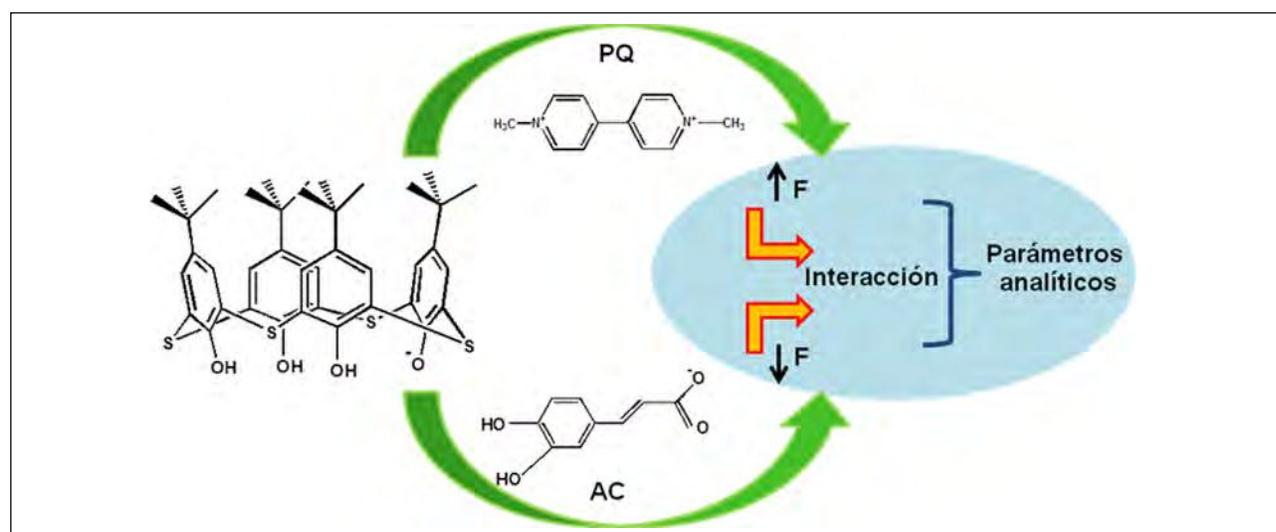
Los tiacalix[n]arenos (TCAn), metaciclofanos de fenoles para sustituidos unidos por puentes de sulfuro se comportan como ácidos polipróticos y receptores de moléculas orgánicas e inorgánicas.

En este trabajo se presenta la capacidad de PQ y AC (analitos) como modificadores de las propiedades espectroscópicas del p-ter-butil-tiacalix[4]areno (TCA4) que puede actuar como sensor de estos analitos. A partir de los cambios observados por espectroscopía UV-visible y fluorescencia (F) entre el TCA4 con PQ y AC se propone la interacción y se determinaron las constantes de asociación (K_A) entre TCA4/ PQ y TCA4/ AC a pH = 6,00 y 25,0° C en mezclas etanol:agua (3:1) como solvente.

Para mezclas PQ (0,1-5,0 μ M) y TC4 (0,5 μ M) se observó disminución de la absorbancia con el aumento de PQ, en tanto que por F (λ_{ex} =325nm) se observó exaltación en la emisión del TC4 obteniéndose $K_A = (2,3 \pm 0,6) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ y límite de detección (LOD) de 0,27 μ M.

En las mezclas TCA4 (2,2 μ M) con AC (0,2-10,0 μ M) se observó disminución de absorbancia con el aumento de AC, y por F (λ_{ex} =380nm) se observó quenching de la emisión del TCA4 con el aumento de AC obteniéndose $K_A = (1,23 \pm 0,08) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ y LOD= 1 μ M.

Estos resultados y su aplicación analítica en agua potable son comparables con otros métodos de determinación reportados para el PQ y el AC.



Determinación de la adulteración de aderezos mediante espectroscopía UV-visible y análisis multivariante

Di Anibal, C.*; Rodríguez, S.; Albertengo, L.¹; Rodríguez, M.S.

INQUISUR (UNS-CONICET), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca

*e-mail: carolina.dianibal@uns.edu.ar

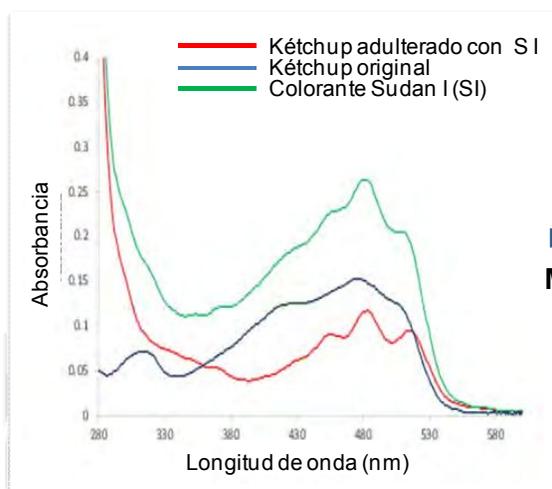
El color de los alimentos es un atributo muy importante para los consumidores. Los fabricantes de productos alimentarios agregan colorantes naturales y artificiales a los alimentos para generar productos atractivos y de calidad sensorial aceptable. Las especias culinarias son ampliamente utilizadas en la industria alimentaria, ya sea como tal o como parte de aderezos y salsas. Especies altamente coloreadas como chile en polvo, pimentón, pimienta de cayena, curry, cúrcuma, sumac, se han adulteradas con colorantes prohibidos Sudan (I, II, III, IV, Para-Red) con fines comerciales. Por consiguiente, aderezos como ketchup, salsas barbacoa, de tomate, inglesa, Tabasco, del chile, de carne, chimichurri, etc. pueden ser también objeto de dicha adulteración [1]. Estos colorantes de intensa tonalidad rojiza son cancerígenos de Clase 3 [2] con potencial mutagénico [3], por lo que está prohibida su utilización en alimentos.

La espectroscopia UV-visible es una técnica analítica rápida, económica y robusta muy utilizada en el campo de los alimentos. Esta técnica proporciona una rica información molecular, sin embargo es poco selectiva, por lo que a veces es necesaria la aplicación de un adecuado tratamiento quimiométrico de los datos. El análisis multivariante permite para extraer de datos espectrales la mayor cantidad posible de información útil y relevante. Las herramientas multivariantes se han utilizado satisfactoriamente en la determinación de contaminaciones, adulteraciones, calidad nutricional, autenticación, etc. en una amplia variedad de matrices alimentarias [4].

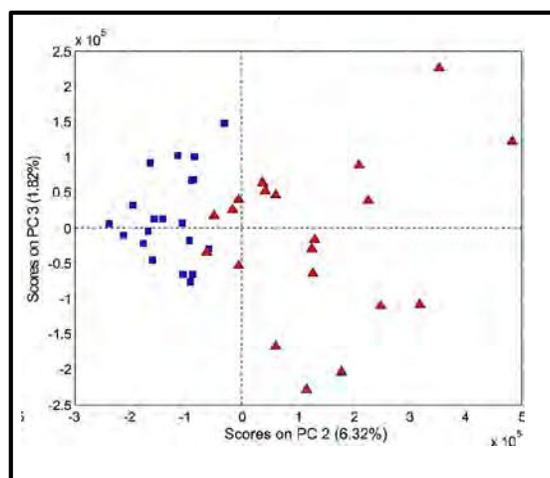
El objetivo del trabajo comprende el desarrollo de metodologías analíticas de *screening* rápidas, simples, económicas y confiables para determinar el colorante Sudan I en aderezos y salsas que contengan especias en su composición. La metodología está basada en el uso de la espectroscopia UV-visible y clasificación multivariante. La idea es desarrollar modelos de clasificación con el fin de detectar si un alimento está o no adulterado.

Referencias

- [1] Rapid Alert System for Food and Feed (RASFF), Online database: <https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/portal/>
- [2] IARC (International Agency for Research on Cancer) (1975) Lyon. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man: some aromatic azo compounds 8:224–231
- [3] Fonovich, T. (2013). *Drug and Chemical Toxicology*, 36, 343-352.
- [4] Marini F., *Chemometrics in Food Chemistry* (2013), Ed. Elsevier.



Análisis
Multivariante



Espectroscopia EC-QC laser para mediciones de transmisión en infrarrojo medio de proteínas en medio acuoso.

Mirta R. Alcaráz^{1,2}, Andreas Schwaighofer², Christian Kristament², Markus Brandstetter^{2,3}, Héctor Goicoechea¹, Bernhard Lendl²

1. Institute of Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164-UPA, 1060 Vienna, Austria.
2. Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, FBCB, Universidad Nacional del Litoral-CONICET, Ciudad Universitaria, 3000 Santa Fe, Argentina.
3. Research Centre for Non Destructive Testing GmbH, Altenbergerstraße 69, 4040 Linz, Austria.

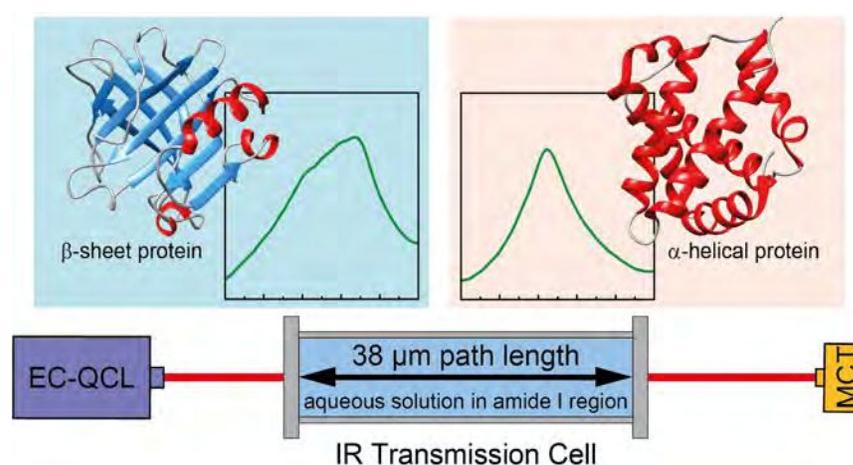
*e-mail: alcarazmirtaraquel@gmail.com

La espectroscopia infrarroja es una técnica experimental bien establecida para el análisis de estructuras secundarias de proteínas, siendo la banda amida I ($1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) la más usada para este análisis.[1] Uno de los inconvenientes encontrados en las investigaciones de proteínas en medio acuoso mediante infrarrojo es la fuerte absorbancia de la banda correspondiente a la flexión del enlace HOH (1643.5 cm^{-1}) del solvente, que se superpone con la banda amida I. Dado que los espectrómetros FTIR utilizan emisores térmicos como fuente de luz, gran parte de la luz incidente es absorbida por el solvente, lo cual disminuye la luz disponible para la interacción con el analito. Para evitar este fenómeno, se utilizan pasos ópticos restringidos entre $3\text{-}8\mu\text{m}$, o D_2O como solvente, dado que la banda de la flexión del enlace DOD no se superpone con la de amida I. Sin embargo, el uso de H_2O sigue siendo de preferencia en el estudio de estructuras proteicas, ya que se provee un ambiente natural a la proteína.[2]

En este trabajo presentamos una nueva metodología para mediciones de transmisión de proteínas en solución acuosa, utilizando un Laser de Cascada Cuántica en Cavidad Externa (EC-QCL) operado a temperatura ambiente con celda de $38\mu\text{m}$ de paso óptico. Estos tipos de láseres presentan alta intensidad de emisión, permitiendo emplear largos pasos ópticos para mediciones de transmisión en fase líquida mejorando la robustez de los análisis en comparación con FTIR. Debido a que los EC-QCLs operados en modo de pulso presentan inestabilidades mecánicas, y por ello fluctuaciones aleatorias en las señales de transmisión, fue necesario desarrollar un protocolo para el procesamiento de datos de manera de corregir dichas fluctuaciones y consecuentemente disminuir el ruido resultante en el espectro de absorbancia. Empleando esta metodología, se pudieron elucidar satisfactoriamente bandas espectrales características de proteínas con diferente estructuras secundarias, inclusive a una concentración de 2.5 mg mL^{-1} .

Referencias

- [1] Barth, A. (2007) *Biochim. Biophys. Acta*, 1767, 1073–1101.
- [2] Bal Ram, S. (1999) En *Infrared Analysis of Peptides and Proteins*; American Chemical Society, Vol. 750, pp 2–37.



Influencia de la superficie interna del atomizador de TS-FF-AAS sobre la señal analítica

*Schneider, J; Morzan, E.M; Onna, D.A.; Tudino, M**

Laboratorio de Análisis de Trazas, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, INQUIMAE, FCEyN-UBA, Ciudad Universitaria (1428), Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: tudino@qi.fcen.uba.ar

Con el fin de incrementar la sensibilidad alcanzable por la técnica de absorción atómica con llama (FAAS), se ha desarrollado una nueva forma de introducción de muestra a través de la generación térmica de aerosol sobre horno montado en llama (TS-FF-AAS). En esta técnica, la muestra es impulsada por una bomba peristáltica e introducida mediante un capilar cerámico de diámetro pequeño en una celda de atomización típicamente construida de níquel y montada sobre la cabeza del quemador [1].

En el presente trabajo se mostrará la influencia del material de la superficie interna del atomizador montado en llama sobre la señal analítica en TS-FF-AAS. Se ha trabajado con tubos de acero inoxidable de 10 mm de diámetro sobre los que se realizaron diferentes tratamientos de la superficie interna. Se obtuvieron recubrimientos de cobre y níquel por deposición electroquímica, de los óxidos no metálicos TiO_2 y SiO_2 por inmersión en suspensiones del compuesto respectivo seguido por una etapa de sinterizado a 400°C y de carbón por descomposición de aceite a alta temperatura.

Se mostrarán los resultados obtenidos para los analitos Cd, Cu, Zn y Pb utilizando todos los atomizadores mencionados y se comparará su desempeño entre sí y con la señal asequible por FAAS.

Se evaluarán los principales hallazgos en base al grado de interacción entre el vapor atómico del analito y la superficie interna de cada una de las celdas empleadas.

Referencias

- [1] M. Almeida Bezerra, V. Azevedo Lemos, J. Simone Garcia, D. Gonçalves da Silva, A. Souza Araújo, M. A. Z. Arruda, Thermospray generation directly into a flame furnace: An alternative to improve the detection power in atomic absorption spectrometry, *Talanta* 82 (2010) 437–443.

Separación y Preconcentración de Plomo por Extracción en Fase Sólida utilizando Carbón de Xerogel Funcionalizado y su Determinación Espectrofotométrica

*Lopez, A. *; Quiroga, C.; Vazquez, S.; Maratta, A. y Augusto, M.*

Instituto de Ciencias Básicas- Depto de Física y de Química, Universidad Nacional de San Juan.

*e-mail: ayelen.lopez089@gmail.com

El plomo es un metal tóxico. En los seres humanos presenta un efecto acumulativo, generando serios problemas de salud. La principal causa de contaminación con plomo en aguas se debe a la actividad industrial, la combustión de fósiles y la actividad minera, entre otros. La OMS establece un límite menor a 10 ng/mL [1]. Estas concentraciones se encuentran por debajo de los límites de detección de las técnicas analíticas convencionales, como FAAS, ICP-OES y espectrofotometría UV-Vis. Debido a esto, existe un gran auge en el desarrollo de técnicas para la detección de trazas de plomo en muestras de agua [2].

En el presente trabajo se desarrolló una metodología con el fin de poder determinar valores trazas de Pb, que consiste en la extracción y preconcentración en fase sólida (SPE) empleando como sorbente carbón de xerogel funcionalizado [3], contenido en una microcolumna. La misma se acopló mediante un sistema FI para su posterior determinación colorimétrica a partir del reactivo ditizona en alcohol etílico. Este método utiliza volúmenes en el orden de los microlitros, disminuyendo el gasto de muestra y reactivos, enmarcando la técnica en los parámetros de la Química Verde.

Las lecturas de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-1800, alcanzando un límite de detección de 0,9 ng/mL, y un límite de cuantificación de 5,2 ng/mL. El coeficiente de correlación fue de 0,9917 en un rango de linealidad de 5 ng/mL hasta 500 ng/mL, con una SD de 2,12%. Empleando 20 mL de muestra, y eluyendo con 300 µL con solución de HCl al 5% se obtuvo un factor de refuerzo de 60.

La metodología propuesta se aplicó exitosamente al análisis de agua de grifo, donde se obtuvo una concentración de 0,7 ng/mL. Los datos se corroboraron con un análisis elemental por ETAAS.

Referencias

- [1] WHO, (World Health Organization), 2008a. Guidelines for Drinking-Water quality. Third edition. Incorporating the first and second Addenda. Volume 1. Recommendations. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- [2] Korn, M; Andrade, J; De Jesus, D.; Lemos; Bandeira, M.; Amorim, F.; Dos Santos, W.; Souza, W.; Bezerra, M.; Ferreira, S. Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. *Talanta* 69 (2006) 16–24
- [3] Łuzny, R., Ignasiak, M., & Walendziak, J. Heavy metal ions removal from aqueous solutions using carbon aerogels and xerogels. *CHEMIK* 2014, **68**, 6, 544–553

Determinación Espectrofotométrica del Complejo Mercurio-Ditizona por Microextracción en Fase Sólida con Carbón Xerogel Activado

Heredia, P.; Santiago, G.; Carrera, S.; Vega, M.*

Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de San Juan.
Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de San Juan.

*e-mail: qui.pabloheredia@gmail.com

El mercurio es uno de los metales pesados más tóxicos y nocivos para el medio ambiente. El mismo se encuentra presente por causas naturales o antropogénicas, entre las que podemos mencionar: extracción de oro y plata, industrias papeleras, farmacéuticas, fungicidas entre otras. En los últimos años se han desarrollado diversos métodos de determinación entre los que se incluyen: CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES e ICP-MS entre los más comunes. En el presente trabajo se desarrolló una metodología simple y siguiendo los lineamientos de la química verde para la determinación de mercurio basada en la formación de un complejo coloreado con ditizona y preconcentrado en una microcolumna de carbón xerogel activado para su posterior determinación espectrofotométrica [1]. El efecto de varios parámetros como acidez, tipo y volumen de agente eluyente, volumen de agente complejante, etc., han sido estudiados en detalle [2].

Para la formación del complejo se adicionaron a 5ml de una solución patrón de $200\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{+2} , 0,25ml de H_2SO_4 0,5M y 80 μL de una solución aceto-etanolica (3:7) de ditizona, una vez formado el complejo se hizo pasar a través de una microcolumna con 50 mg de carbón xerogel activado a una velocidad de $0,3\text{mL min}^{-1}$. Posteriormente, el complejo se eluyó con 1mL de etanol absoluto a una velocidad de flujo de $0,20\text{mL min}^{-1}$ y la concentración de Hg^{+2} fue determinada mediante espectrofotometría visible a una longitud de onda de 490nm.

Se evaluaron los parámetros analíticos del método desarrollado. La curva de calibración fue lineal entre los $30 - 280\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} con un coeficiente de correlación de 0,9914. El límite de detecciones de 7,8 con un CV% de 1,35.

El método desarrollado fue aplicado a la determinación en agua subterránea, donde se obtuvo una concentración de $30,8\mu\text{g/L}$. Los datos fueron corroborados utilizando el método de adición estándar.

Referencias

- [1] Rafał Ł., Małgorzata I., Jerzy W., Marek S. (2014). *CHEMIK* 68, 544-553.
- [2] Rajesh N., Gurulakshmanan G. (2008) *Spectrochimica Acta Part A* 69, 391-395.

Análisis Isotópico y de Impurezas en Óxido de Gadolinio grado nuclear

*Bavio, M; Fernández, M; Zubillaga, E; Servant, R; Gautier, E**

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Gerencia Química, Av. Gral. Paz 1499, (B1650KNA) San Martín - Prov. Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: gautier@cnea.gov.ar

El Gadolinio es un elemento natural cuya isotopía es ^{152}Gd (0,20%), ^{154}Gd (2,18%), ^{155}Gd (14,80%), ^{156}Gd (20,47%), ^{157}Gd (15,65%), ^{158}Gd (24,84%) y ^{160}Gd (21,86%) [1]. La sección eficaz (σ) de absorción de cada isótopo es la probabilidad de que dicho núcleo interactúe con un neutrón dando una reacción nuclear. En particular la reacción de captura radiactiva (n,γ), implica que el neutrón es eliminado del haz de neutrones y absorbido por el isótopo que se convierte en un isótopo del mismo elemento pero de masa atómica una unidad mayor, a la vez que emite un rayo gamma. Todos los isótopos del Gd tienen una σ_γ muy alta, en particular las masas 155 y 157 cuyas σ son 60900 y 254000 barns (10^{-24}cm^2) respectivamente [2]; para el funcionamiento de los reactores nucleares, esto constituye un veneno neutrónico. Algunos elementos con estas características se agregan deliberadamente a los constituyentes del núcleo del reactor para controlar la población neutrónica y por lo tanto la variar la potencia del reactor.

El óxido de gadolinio se agrega como veneno quemable, es decir como parte del combustible fresco en reactores de diseño compacto, dentro de las vainas, para controlar la potencia en la puesta en marcha del reactor y para que se vaya gastando, “quemando” a medida que persiste el flujo de neutrones. Es importante el control de la isotopía de la materia prima así como su pureza, ya que todo elemento no deseado que entre al núcleo del reactor, será bombardeado por neutrones, pudiendo generarse nuevos elementos radiactivos o venenos neutrónicos indeseables.

Para la certificación de la isotopía se utilizaron las metodologías de Análisis Convencional (AC) y de Consumo Total (CT) con la técnica Espectrometría de Masas por TermoIonización (TIMS). Esta técnica es la más precisa y exacta que actualmente existe para el análisis isotópico. Debido a la falta de un material de referencia isotópico certificado adecuado, para la corrección por fraccionamiento isotópico, se utilizó el método AC con Normalización Interna cuya relación estable y conocida es la $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd} = 0,9361$ [3]. Esta metodología ya fue utilizada por Gautier, et al.[4], anteriormente. En cuanto al método de CT, una de las principales ventajas es la no necesidad de utilizar material de referencia para tal corrección, debido a que se consume la muestra entera y se compensa el fraccionamiento promediando el total de datos adquiridos. Se probó implementar este método a partir de lo desarrollado por Dubois, et al. [5]. Los resultados son comparables con ambas metodologías. La ventaja de esta última es que utiliza mucha menor cantidad de muestra y los tiempos de análisis son menores.

Para el análisis de impurezas en el Gd_2O_3 , los elementos a determinar son principalmente las Tierras Raras (REE) y Th. Los valores de contenido de impureza aceptables y la metodología se encuentran en las normas ASTM C888 y C889 respectivamente [6,7]. Se utilizó la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICPMS). Su precisión y límites de detección son adecuados para este análisis ya que las impurezas se encuentran en el ámbito de las pocas $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ppm) en el sólido. Debido al alto contenido de gadolinio en la muestra (por ser matriz) y las bajas concentraciones de impurezas, se debió optimizar previamente la concentración de muestra a analizar sin diluir en exceso como para perder las impurezas ni ser lo suficientemente concentrada como para que el efecto matriz afecte la performance del método. Para evaluar esto se utilizó el agregado de Indio como Estándar Interno (SI).

Referencias

- [1] Berglund, M. and Wieser M. (2011). PureAppl. Chem. Vol. 83, Nº 2, 397-410.
- [2] <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>
- [3] Eugster, O., et al. (1970). Journal of Geophysical Research. Vol. 75, Nº 14, 2753-2767.
- [4] Gautier, E., et al. (1993). Journal of Radioanal. Nucl. Chem. Vol 175, Nº 6, 427-4238.
- [5] Dubois, J., et al. (1992). Int. Journal of Mass Spec. and Ion Proc. Vol. 120, 163-177.
- [6] ASTM C888-03 (2014). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org
- [7] ASTM C889-99 (1999). ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999, www.astm.org

Determination of vanadium in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after pre-concentration using cloud point extraction

Souza, V. S.^{1,2*}, Teixeira, L. S. G.², Bezerra, M. A.³

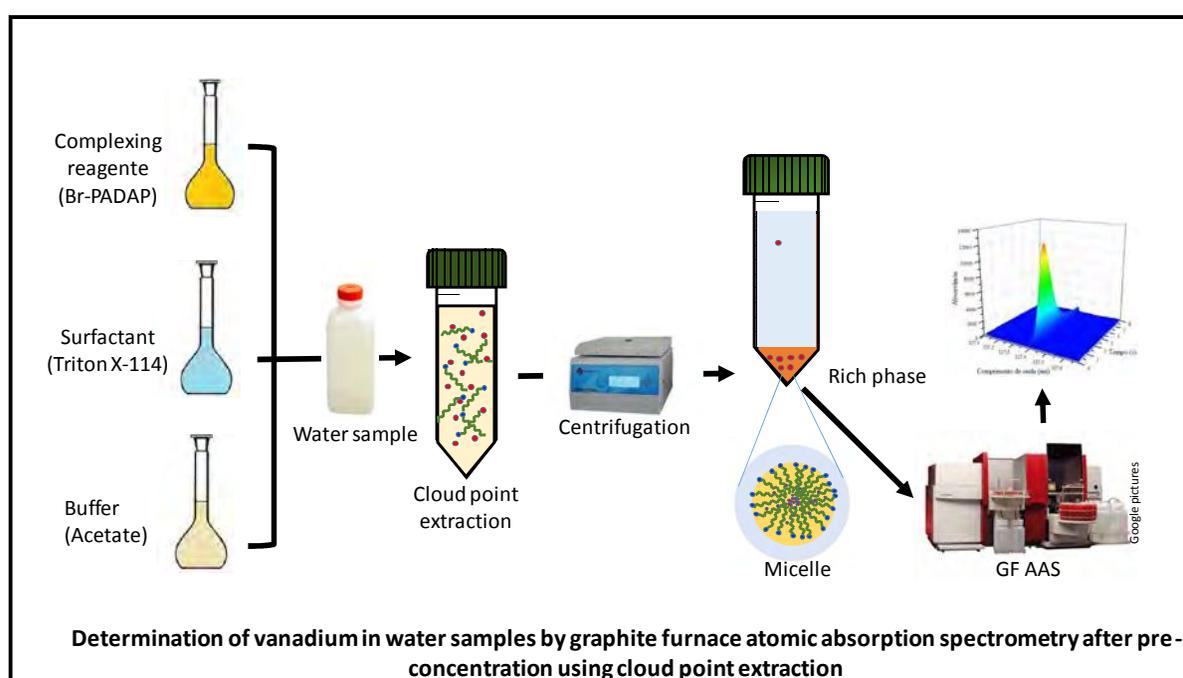
1. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170-115, Salvador, Bahia, Brazil
2. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, 45320-000, Santa Inês, Bahia, Brazil
3. Laboratório de Química Analítica, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 45200-190, Jequié, Bahia, Brazil

*e-mail: valdineismo@hotmail.com

Vanadium at a low concentration is considered an essential element for living organisms; however, it becomes toxic at higher concentrations, and the main form of environmental contamination by this element is via fossil fuel [1, 2]. Thus, the development of analytical methods for its determination has attracted interest. In general, prior to assess the trace level of vanadium in water samples, a separation and preconcentration procedure is necessary to achieve an adequate limit of detection [3]. In this work, a cloud-point extraction (CPE) procedure, using the surfactant Triton X-114 and the 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP), was proposed as the preceding step for the determination of vanadium in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). A full factorial design (2^4) and Doehlert matrix were applied to evaluate the influence of experimental factors on the extraction procedure and to optimize the method. The optimal experimental conditions were: 340 μL of Triton X-114 (10%), 150 μL de Br-PADAP (0.02%), 600 μL de acetate buffer (1molL^{-1}). Under optimized conditions, the method presented detection limit and quantification limit of 0.30 and 1.00 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Relative standard derivation (RSD) was found to be 2.5 % ($2.0 \mu\text{g L}^{-1}$, $n = 10$). The calibration curve found linear with coefficient of determination 0.9956. The method was applied to the analysis of groundwater samples collected from artesian wells located at retail fuel stations and the resulting concentration range were 0.6 – 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

References

- [1] Dias, T. R.; Rohwedder, J. J. R.; Brasila, M. A. S.; Reis, B. F (2014). Analytical Methods, 6, 9667-9674.
- [2] Arena, G.; Copat, C.; Dimartino, A.; Grasso, A.; Fallico, R.; Sciacca, S.; Fiore, M.; Ferrante, M. (2015). Journal of Water and Health, 13, 522-530.
- [3] Naemullaha; Kazi, T. G.; Tuzen, M. (2014). Analytical Methods, 172, 161-165.



Carbon quantum dots derived from pineapple for detection of Fe^{3+} and Cr^{6+}

Andrade, S.I.E.^{1*}; Lima, M.B.²; Barreto, I.S.^{1,3}; Araújo, M.C.U.¹

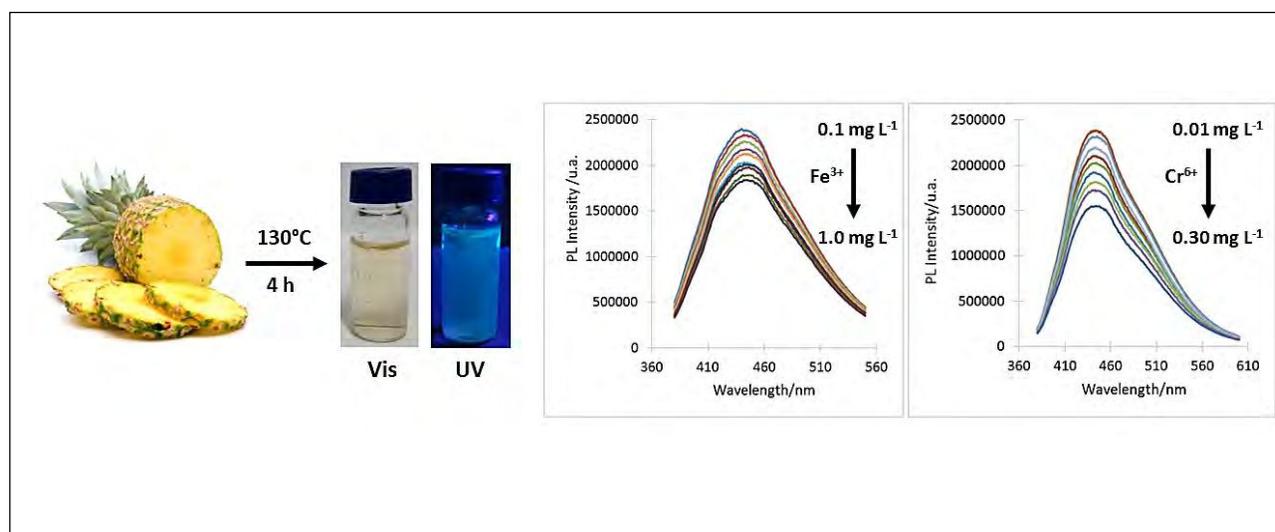
1. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil.
2. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada, Pernambuco, Brasil.
3. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, Monteiro, Paraíba, Brasil

*e-mail: stefani_iury@hotmail.com

Carbon quantum dots (CDs) represent an emerging class of fluorescent nanoparticles with great analytical and bioanalytical potential [1]. Moreover, CDs have all the advantages of traditional semiconductor quantum dots, such as low cost, superior optical property, low toxicity, good chemical stability and biocompatibility, along with facile synthesis [1,2]. In this study, an eco-friendly, simple, and low-cost hydrothermal method was developed for preparation of water-soluble fluorescent carbon quantum dots (CDs) using pineapple juice as carbon precursors. The fluorescence properties of CDs were examined by fluorescent detection of Fe^{3+} and Cr^{6+} as model systems. Subsequently, CDs were characterized by UV-Vis, FT-IR, TEM, and fluorescence spectroscopy. The UV-Vis absorption spectrum of CDs showed a sharp peak at around 260–320 nm. This peak could be attributed to $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ transitions of C=C and C=O bonds. The maximum emission wavelength of the obtained CDs was 445 nm with an excitation wavelength of 365 nm. Their photoluminescence can be significantly quenched by simply using the buffer solution of HAC-NaAC (pH 6) for Fe^{3+} and PBS (pH 7) for Cr^{6+} . This mechanism was presumably explained by the interactions between the surface groups of CDs with metal ions studied. Based on this, we explored for detection of Fe^{3+} and Cr^{6+} with selectivity, fast response, low cost, and broad linear ranges of 0.1 – 1.0 mg L^{-1} for Fe^{3+} and 0.010 – 0.300 mg L^{-1} for Cr^{6+} . These results demonstrate that this sensing system has great potential for quantitative detection of Fe^{3+} and Cr^{6+} , and we believe that the CDs could be employed to applications in real environmental samples.

References

- [1] Lim, S.Y.; Shen, W.; Gao, Z. (2015). *Chem. Soc. Rev.* 44, 362-381.
- [2] Wang, Y.; Hu, A. (2014). *J. Mater. Chem. C*, 2, 6921-6939.



Espectrofotómetro UV-Visible de absorción de bajo costo implementado con LEDs y conexión a PC

Curcio, S.; Cazati, T.*

LAMOe, DeFis, Universidade Federal de Ouro Preto, Morro do Cruzeiro s/n, Ouro Preto, MG, Brasil.

*e-mail:sergiocurcio@iceb.ufop.br

La espectrofotometría es un método de análisis óptico muy usado en investigaciones físicas, químicas y biológicas. El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de dicho soluto. Gran parte de los espectrofotómetros encontrados en laboratorios de investigación y análisis basan su funcionamiento en una lámpara de amplio espectro, cuya emisión es descompuesta por elementos mecánico-ópticos con el fin de radiar las muestras con determinadas longitudes de onda. Se propone aquí la construcción de un espectrofotómetro de bajo costo donde la emisión es obtenida a partir de leds de diferentes colores y el cálculo de la absorción se obtiene gracias a la respuesta de un fotodiodo debidamente posicionado. Tanto el control de la emisión de los leds como la información obtenida del fotodiodo se procesan con un microcontrolador PIC, que a su vez, envía toda esta información a una PC para posterior análisis. Es destacable la ausencia de partes móviles en este proyecto fuente de fallas e incertezas, así como de sensores CCD con los cuales no se cumpliría a premisa de bajo costo.

Referencias

- [1] GAIÃO, Edvaldo da Nóbrega; MEDEIROS, Everaldo Paulo; LYRA, Wellington da Silva; MOREIRA, Pablo Nogueira Teles; VASCONCELOS, Pablo Cavalcante; SILVA, Edvan Cirino; ARAÚJO, Mário César Ugulino. Umfotômetromulti-LED microcontrolado, portátil e de baixocusto. Nota Técnica, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, v. 28, n.6, p. 1102–1105, 2005.
- [2] Pereira, F.; PIC, Programação em C, 2a ed., Érica: São Paulo, 2003.
- [3] Füllgraf, R, Espectrofotómetro portátil com led RGB para análises químicas e biológicas. 2012, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Departamento Acadêmico de Eletrônica

A versatile multicommuted flow system for spectrometric determination of three different analytes

Gomes, P. R. B.¹; Lima, H. S.¹; Lima, A. J. D.¹; Fernandes, R. N.¹; Lyra, W. S.^{2*}; Cunha, F. A. S.²; Silva, E. F.¹; Ferreira, M. L. B.³; Lima W. S.¹

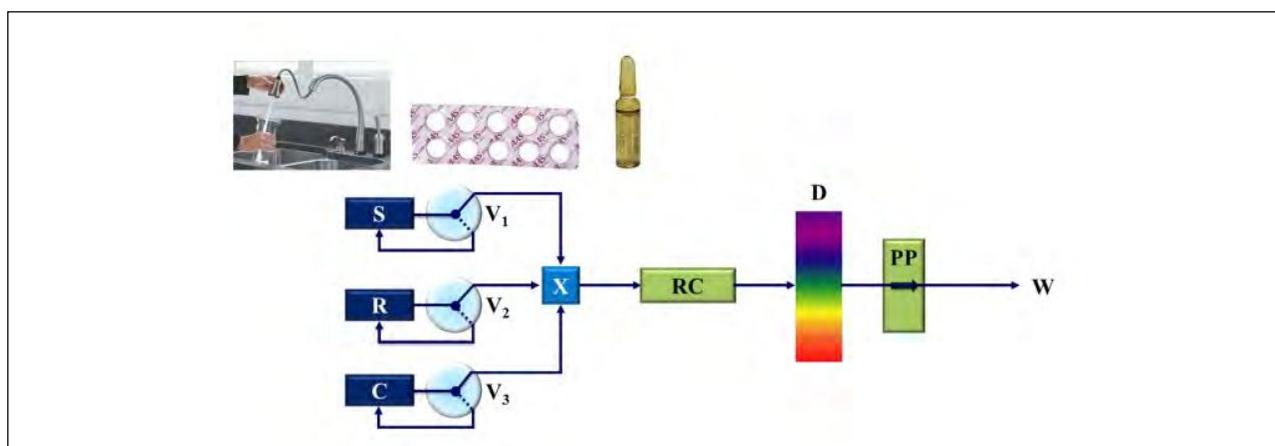
1. LPPA, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, São Luís, MA - Brazil.
2. LAQA, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB - Brazil.
3. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Campus Zé Doca, Zé Doca, MA – Brazil.

*e-mail: spectru@gmail.com

As a consequence of strict regulations, the pharmaceutical industry is now seeking for the development of fast, less expensive and accurate analytical methodologies [1]. These new methodologies aim to: guarantee drug content, identify adulterants in medicines which represent health risks [2] and reduce (or replace) materials harmful to human health and the environment [3]. In this sense, flow systems are excellent tools for dealing with solutions in wet chemical analysis [4]. The Multicommuted flow analyser when designed by associating a solenoid valve together with the concept of binary sampling is straightforward in operation, very versatile, robust, enables the development of green analytical methodologies and enables the use of automation [5,6]. This work proposes a multicommuted flow system for determination of sodium diclofenac in injection, acetylsalicylic acid in tablets and fluoride in tap water. Sodium diclofenac was determined by reaction of the analyte and potassium permanganate with linear range of response between 20 and 80 mg L⁻¹, ($r^2 = 0,9994$). Acetylsalicylic acid was determined by Trinder's reaction after alkaline hydrolysis of the analyte with linear range of response between 25 and 100 mg L⁻¹, ($r^2 = 0,9990$). Fluoride was determined by SPADNS' method with linear range of response between 0.4 and 1.6 mg L⁻¹, ($r^2 = 0,9990$). Accuracy accessed by applying the paired *t*-test between results obtained with reference methods [7,8] revealed no significant differences at the 95% confidence level. The optimization of the variables allowed fast homogenization, low dispersion, low waste generation and capability to analyze up to 80, 72 and 68 sample h⁻¹ respectively.

References

- [1] Song, Z.; Zhang, N. (2003). *Talanta*, 60, 161-170.
- [2] Weinert, P. L. et al. (2007). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 846-854.
- [3] Anastas, P. T. (2010). *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 29, 167-175.
- [4] Rocha, F. R. P. et al. (2002). *Analytica Chimica Acta*, 468, 119-131.
- [5] Lavorante, A. F. et al. (2006). *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 42, 423-429.
- [6] Melchert, W. R. et al. (2012). *Analytica Chimica Acta*, 714, 8-19.
- [7] Agência Nacional de Vigilância Sanitária/Fundação Oswaldo Cruz. *Farmacopéia Brasileira*, Vol. 2, 5ª Ed., 2010, Anvisa.
- [8] Clesceri, L. S. et al. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 1998, American Public Health Association.



Técnicas basadas en plasmas aplicadas a la determinación de 17 elementos en suelos fraccionados por tamaño de partícula

Morales Del Mastro, A.^{1,2}; Londonio A.^{1,2}, Jiménez Rebagliati R.¹, Pereyra M.³, Dawidowski L.^{1,2}, Gómez D.¹, Smichowski P.^{1,4*}

1. Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia Química, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA-San Martín, Pcia. Buenos Aires, Argentina.
2. Universidad Nacional de San Martín, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, 25 de Mayo y Francia, B1650KNA-San Martín, Pcia. Buenos Aires, Argentina.
3. INQUISUR (UNS-CONICET). Av. Alem 1253, B8000CPB-Bahía Blanca, Pcia. Buenos Aires, Argentina.
4. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, C1033AAJ, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: smichows@cenea.gov.ar; Patricia.Smichowski@gmail.com

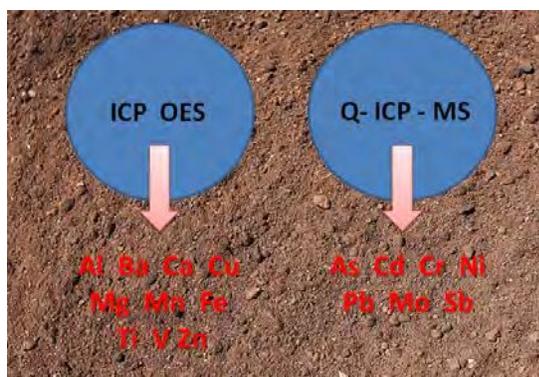
Bahía Blanca constituye un conglomerado urbano de tamaño mediano en la jerarquía de ciudades argentinas, y es una zona de interés desde el punto de vista ambiental donde convergen los impactos de la desertificación, la intrusión marina, la actividad industrial y el transporte vehicular. La configuración del área costera, motivó la instalación de puertos que han adquirido gran importancia. Esto derivó en una alta concentración actividades industriales en la zona [1].

El objetivo del presente estudio es caracterizar el suelo superficial, entre otras cosas, a través de la determinación de las concentraciones de metales y metaloides. Las muestras de suelo superficial colectadas fueron tamizadas en dos fracciones ($F1 < 37\mu\text{m}$, y $37 < F2 < 50\mu\text{m}$) y posteriormente digeridas con una mezcla de HCl, HNO₃ y HF (6: 2: 1). Los elementos Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, V y Zn fueron determinados por espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP OES) y/o espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (Q-ICP-MS). La mayoría de estos metales revisten especial interés por sus efectos de toxicidad a largo plazo [2, 3] y la posibilidad de ser introducido en la cadena alimentaria por las plantas y animales. Para evaluar la exactitud se utilizó un material de referencia certificado NIST SRM 2711 Montana Soil, y se encontró buena concordancia entre los valores medidos y los certificados. Los límites de detección variaron entre 0.08 mg g⁻¹ para Cd hasta 2.4 mg g⁻¹ para Ba.

Las concentraciones elementales resultantes variaron entre 0,10±0,01 mg g⁻¹ (Mo) y 14,6±0,6% (Ca). Aluminio, Ca, Fe, Mg y Ti (elementos geológicos) se encontraron en concentraciones del orden de porcentaje. Las relaciones de concentración Mo/Ca, Ni/Ca y Ti/Ca se identificaron como marcadores químicos que permiten distinguir perfiles químicos de suelos muestreados en diferentes áreas. Las concentraciones de metales y metaloides en los suelos reportados en este trabajo constituyen una herramienta importante para futuros estudios sobre material particulado en el aire.

Referencias

- [1] Ramborger MA., Lorda MA. (2010). *Análisis de las transformaciones antrópicas de la franja costera de Bahía Blanca a partir de la interpretación de fotografías aéreas*. Rev. Univ. Geogr.; 19; n°1.
- [2] Yaylali-Abanuz Gülten. (2011). *Heavy metal contamination of surface soil around Gebze industrial area, Turkey*, Microchem. J. 99, 82–92.
- [3] Melaku S., Dams R., Moens L. (2005). *Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction*, Anal. Chim. Acta 54, 117-123.



Optimización de parámetros del ICP OES para cuantificar metales en muestras de alimentos

Novaes, C. G. *; Romão, I. L. S.; Santos, A. P.; Santos, M. J.; Santos, B. G.; Ribeiro, J. P.

UESB, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Rua José Moreira Sobrinho, S/N, Laboratório de Química Analítica, Campus Jequié, Jequié-BA, Brasil.

*e-mail: galvaonovaes@yahoo.com.br

La intensidad de una línea de emisión depende de la cantidad de átomos o iones que emiten en las condiciones experimentales utilizadas. Los principales parámetros de ajuste son: potencia de radiofrecuencia, los flujos de los gases, la presión de flujo del gas portador del aerosol y la observación de plasma para realizar mediciones espectroscópicas [1]. El objetivo de este estudio fue optimizar parámetros instrumentales del espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP OES), en modo axial, con el fin de cuantificar Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na y Zn.

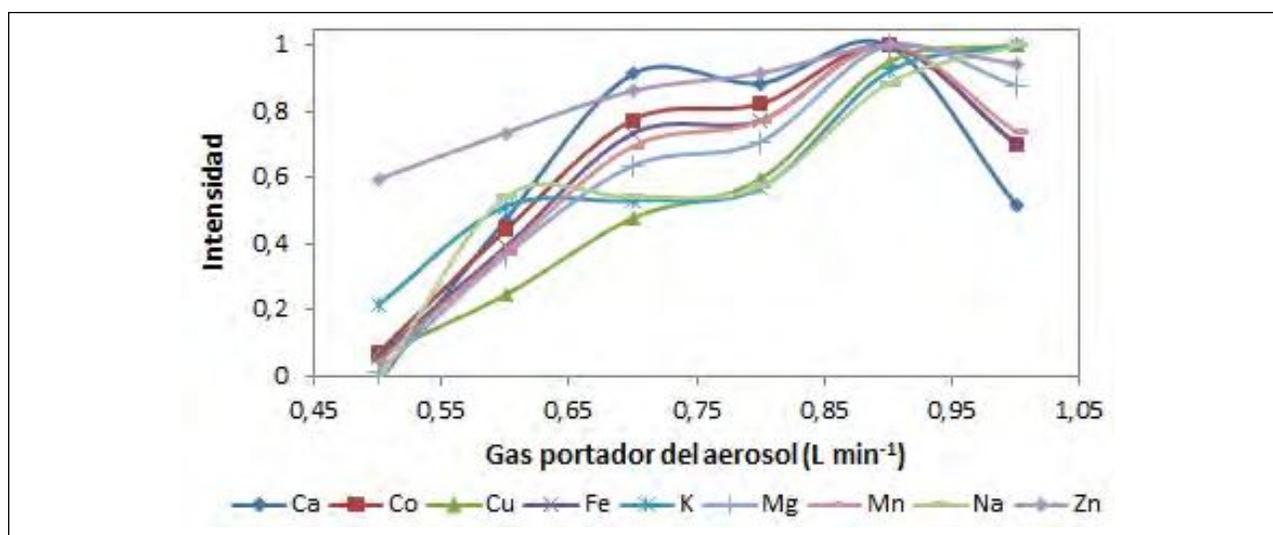
Las señales se midieron como la intensidad de emisión de soluciones multielementales que contenía $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada uno de los analitos a una concentración final de 5 % (v/v) de ácido nítrico. Fue necesario trabajar simultáneamente con todas las respuestas en la misma escala para facilitar la presentación e interpretación de los resultados, dividiendo la intensidad de los valores individuales de cada elemento por el valor más alto obtenido en las intensidades [2].

Los parámetros de funcionamiento del ICP evaluado y las mejores condiciones fueron: potencia de radiofrecuencia - 1300 W; flujo del gas portador del aerosol - $0,80 \text{ L min}^{-1}$; flujo del gas auxiliar - $0,70 \text{ L min}^{-1}$ y flujo del gas de refrigeración - $12,0 \text{ L min}^{-1}$. El método fue evaluado por las siguientes figuras de mérito: linealidad, límite de detección, límite de cuantificación y precisión. Los valores de las recuperaciones obtenidas para los elementos medidos están en el intervalo comprendido entre 92 - 120 %, para soluciones de $0,50$ y $1,00 \text{ mg L}^{-1}$.

La optimización de los parámetros de ICP OES fue importante para evaluar el rendimiento de los procesos que ocurren en el plasma, consiguiendo las condiciones óptimas para el análisis. El método será aplicado en muestras de alimentos.

Referencias

- [1] Oliveira, E. Espectrometría de Emisión Atómica (ICP-AES). 1996, *Universidade de São Paulo (apostila)*.
[2] Ferreira, S. L. C.; Korn, M. G. A.; Ferreira, H. S.; Silva, E. G. P.; Araújo, R. G. O.; Amorim, F. A. C.; Souza, A. S.; Macedo, S. M.; Lima, D. C.; Jesus, R. M. Bosque-Sendra, J. M.; (2007). *Applied S*



Análisis multielemental en uvas para vinificación cultivadas en la provincia de Mendoza por ICP-MS

Canizo, B.^{1,2}; Escudero, L.^{1,2}; Castro Grijalba, A.^{1,2}; Pérez, M.^{1,2}; Wuilloud, R.^{1,2,*}

1. Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Padre J. Contreras 1300, (5500) Mendoza, Argentina
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

*e-mail: rodolfowuilloud@gmail.com

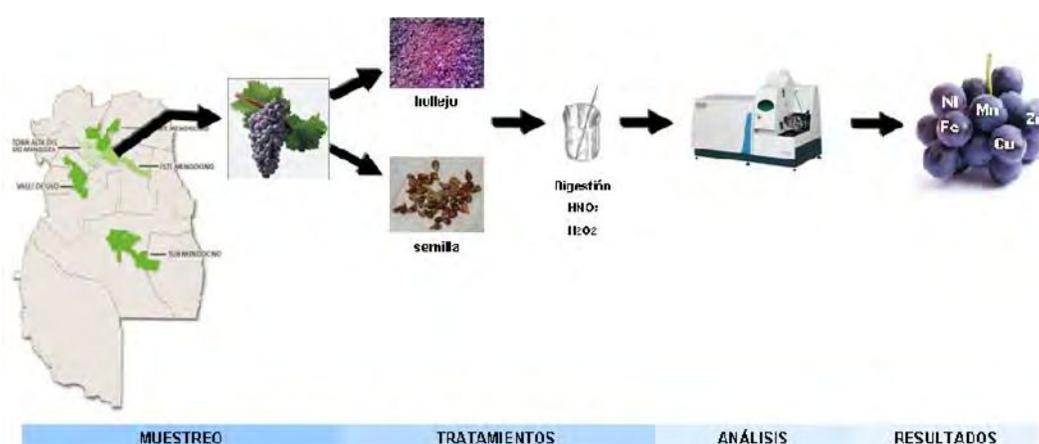
La mayor producción nacional de uvas destinadas a elaborar vinos está representada por la provincia de Mendoza, la cual contribuye con el 73% de la producción total [1]. Por este motivo, el control de calidad de una materia prima tan significativa a nivel regional y nacional es muy importante. Así, el objetivo de este trabajo fue realizar un análisis multielemental en muestras de uvas, proporcionando de esta manera una herramienta de gran utilidad para una evaluación profunda de la calidad de las mismas.

Para ello, se determinó la concentración de 29 elementos en uvas procedentes de fincas de cinco departamentos de la provincia de Mendoza. Se recolectaron racimos de diferentes variedades y se midió latitud y longitud de los puntos de muestreo. Se procedió a la limpieza de las muestras, se realizó una separación manual de los hollejos y semillas de cada una de las bayas, seguido de un proceso de liofilización y molienda. Luego, las muestras se sometieron a un procedimiento de digestión en vaso abierto, empleando ácido nítrico y peróxido de hidrógeno concentrado a temperatura ambiente durante 12 horas, y posteriormente aplicando temperaturas ascendentes durante períodos de 60-90 minutos. Se dejaron enfriar los extractos, se llevaron a volumen con agua ultrapura y se analizaron en un espectrómetro ICP-MS.

Los resultados obtenidos mostraron que, en comparación con los hollejos, las semillas poseen mayor concentración de metales (ej: Mn, Fe, Ti, Ga, V, Rb). Sin embargo, elementos como Co, Cu, Zn, Nb, Mo, y La se encontraron en concentraciones similares tanto en semilla como en hollejo. Las mayores concentraciones se hallaron en elementos como Fe (42,3 µg/g), Zn (18,4µg/g), Mn (17,1 µg/g), Ni (12,8µg/g) y Cu (13,0 µg/g). Elementos como Pr, Sm, Eu, Gd, Tm, Lu y U se encontraron a niveles traza o incluso no fueron detectados.

Referencias

[1] INV; Instituto Nacional de Vitivinicultura: Mendoza, (2014). *Informe Cosecha y Elaboración*. pp 1-25.



Análisis de especiación de Selenio en diferentes clones de ajo producidos en la provincia de Mendoza con el acoplamiento HPLC-ICP-MS

Pérez, M.^{1,2}; Londonio, A.³; Smichowski, P.^{2,3}; Lipinski, V.⁴; Filippini, M.⁵; Wuilloud, R.^{1,2,*}

1. Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Padre J. Contreras 1300, (5500) Mendoza, Argentina
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina
3. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Buenos Aires, Argentina.
4. EEA La Consulta INTA. CC 8. (5567) La Consulta, Mendoza, Argentina
5. Departamento de Ingeniería Agrícola, Cátedra de Química Agrícola, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

*e-mail: rwuilloud@mendoza-conicet.gob.ar

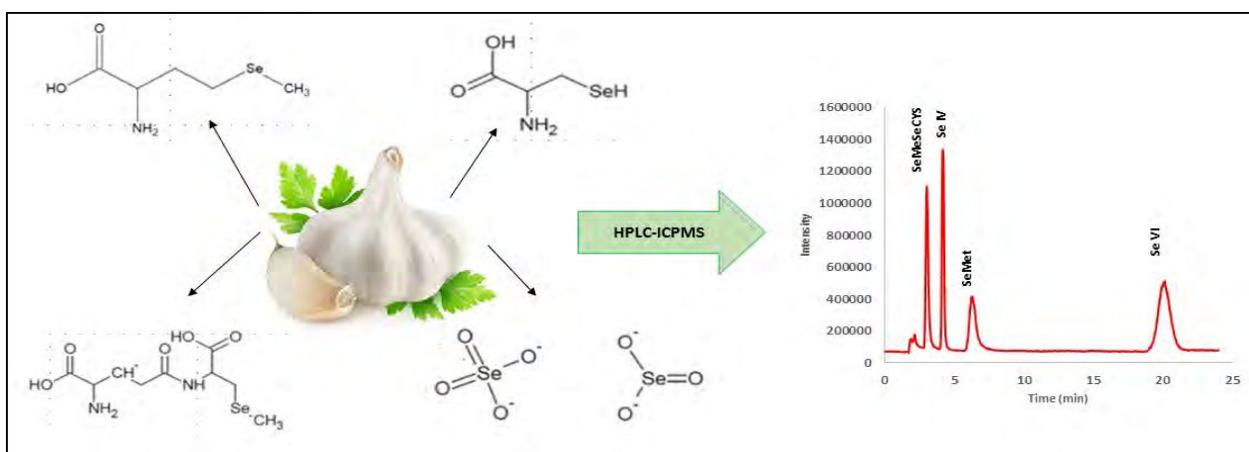
El selenio (Se) es un elemento traza esencial con propiedades benéficas (antioxidante y anticancerígeno) [1,2]. Las plantas del género *Allium*, como el ajo, tienen la propiedad de bioacumular Se y metabolizarlo en diversos compuestos que poseen importantes propiedades anticancerígenas [3]. Sin embargo, también puede encontrarse como especies inorgánicas de Se cuya toxicidad es considerable, por lo que el desarrollo de métodos analíticos para determinar las especies de Se es crucial de modo de determinar el beneficio del consumo de ajo enriquecido con Se. El objetivo de este trabajo fue el análisis de especiación de Se en diferentes clones de ajo producidos en la provincia de Mendoza cultivados en condiciones de campo.

Se estudiaron 4 clones de ajo producidos por INTA y enriquecidos hasta una concentración de 19,8 $\mu\text{g Se g}^{-1}$. Las muestras de cada variedad clonal se pelaron, picaron y liofilizaron. Posteriormente se realizó una extracción con NaOH 0,05 M y los extractos fueron analizados por cromatografía líquida de exclusión por tamaño acoplada a espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (SEC-ICP-MS). Además las muestras fueron sometidas a hidrólisis enzimática con proteasa XIV en un medio 0,05 M de Tris a pH 7,3 y los extractos fueron analizados por cromatografía líquida de intercambio aniónico acoplada a espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo (AEC-ICP-MS).

Los resultados obtenidos por SEC-ICP-MS mostraron que el Se se incorporó a fracciones de alto (37 kDa) y bajo (2-5 kDa) peso molecular. En los cromatogramas obtenidos por AEC-ICP-MS no se observaron diferencias en los selenio-compuestos presentes en las variedades clonales, predominando seleno-metil-selenocisteína. En este trabajo se demuestra que Se es metabolizado de igual manera por las distintas variedades clonales incorporándose mayoritariamente a proteínas constituidas por seleno-aminoácidos como seleno-metionina y seleno-metil-selenocisteína, de gran importancia biológica, y en menor medida como Se inorgánico.

Referencias

- [1] Liu, K.; Zhao, Y.; Chen, F. & Fang, Y. (2015). *Food Chemistry*, 187, 424-430.
- [2] Patharajan, S. & Raaman, N. (2012). *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, 145, 138-151.
- [3] Arnault, I. & Auger, J. (2006). *Journal of Chromatography*, 1112, 23-30.



Implementación de un polímero modificado con clorofilidapara la determinación de dióxido de carbono.

Hamer, Mariana¹; LazaroMartinez, Juan Manuel²; Rezzano, Irene^{1*}

1. Departamento de Química Analítica y Fisicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junin 956, CABA, Argentina. IQUIFIB, CONICET.
2. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junin 956, CABA, Argentina.

*e-mail: irezzano@ffyb.uba.ar

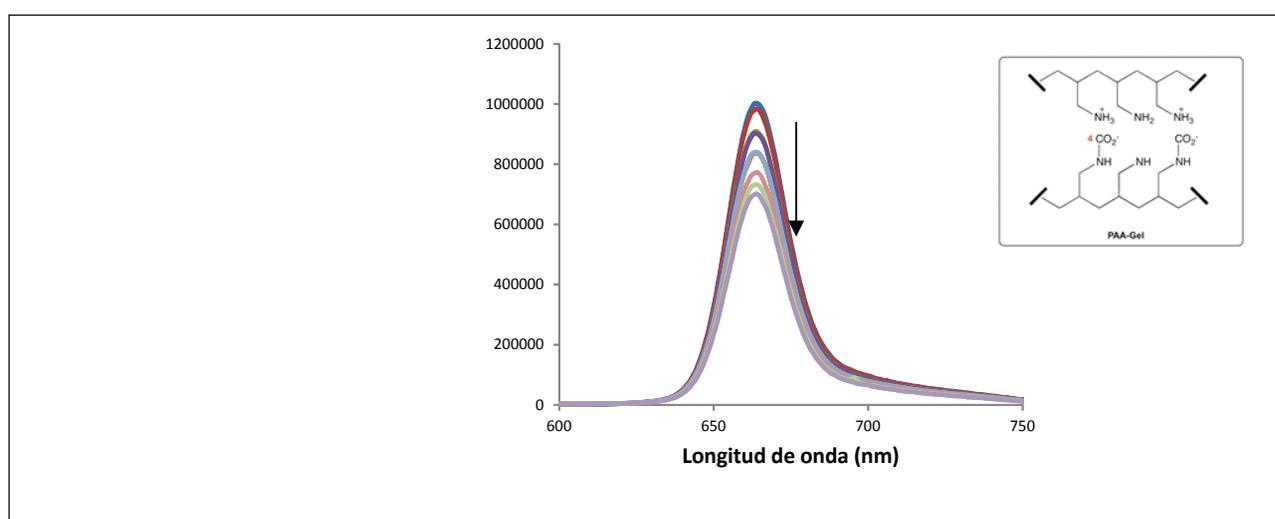
La molécula Clorina(Clo) es el núcleo ópticamente activo de las clorofilas naturales, se trata de una dihidroporfirina que absorbe intensamente en el visible, en la región del rojo (650 nm) y además presenta intensa emisión de fluorescencia cuando se excitan a 400 nm, donde se ubica la banda B, típica de compuestos porfirínicos[1,2]. Debido a estas propiedades y a su alta tendencia a formar complejos metálicos han sido utilizadas en el desarrollo sensores ópticos incluyéndolas en distintas matrices tales como la nitrocelulosa, polivinilalcohol (PVA) y copolímeros de etilen-vinilalcohol (EVAI) [3-4]

En este trabajo se presenta un polímero de PAH derivatizado covalentemente con el grupo clorofilida (PAA-Clo). Se describe la caracterización espectroscópica (UV-vis, Fluorescencia, IR, Raman, ss-RMN y H-RMAS) del polímero resultante y sus propiedades ópticas al captar dióxido de carbono [5].

El espectro de emisión de fluorescencia, excitando a 400 nm, mostró que la banda a 634 nm disminuye proporcionalmente con la concentración de dióxido de carbono. Esta respuesta de emisión a 634 nm mostró un rango lineal frente a concentraciones crecientes de dióxido de carbono hasta 460 ppm. La ecuación de regresión lineal para el sistema se expresó como $A = -625 \text{ ppm}^{-1} \times +987718 \text{ ppm}^{-1}$, $R^2: 0.9928$, siendo el límite de detección 2 ppm y el de cuantificación 5 ppm. La sensibilidad para la detección fue de 625 ppm^{-1} .

Referencias

- [1] Barócsi, A.; et all. (2000) *Measurement Science and Technology*, 11, 717-729
- [2] Agati, G. (1998) *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 7, 797-807.
- [3] Sanders, R.; et all. (1996) *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 64, 817-820.
- [4] Wrobel, D.; et all. (1998) *Journal of Fluorescence* 8, 191-19.
- [5] Hamer, M., *Diseño de sensores ópticos y electroquímicos basados en sistemas porfirínicos nanoparticulados*. 2014, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica.



Obtención, caracterización y estudio analítico de una microemulsión portadora de filtros químicos solares

Silva do Nascimento, D.; Grünhut, M.; Fernández Band, B.S.*

Laboratorio FIA, INQUISUR (CONICET)-Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253 (B8000CPB) Bahía Blanca, Argentina

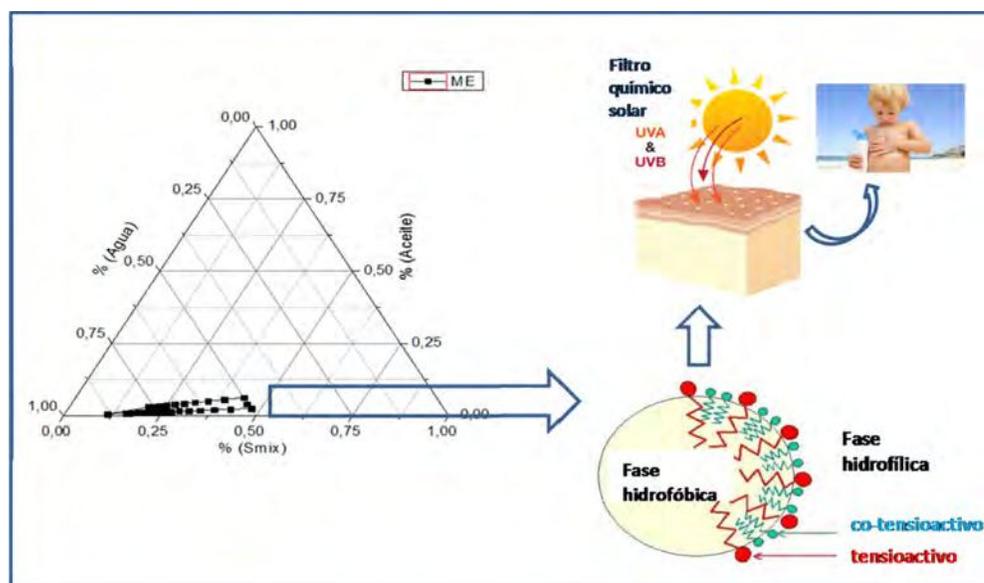
*e-mail: mgrunhut@uns.edu.ar

Las microemulsiones (MEs) se definen como un sistema de agua, aceite y por lo menos un compuesto anfílico que se presenta como una solución líquida simple, ópticamente isotrópica y termodinámicamente estable [1]. Estos sistemas son ampliamente utilizados en la industria cosmética y farmacéutica como portadores de diversos principios activos ya que mejoran su biodisponibilidad y estabilidad [2]. Por otra parte, el estudio de los perfiles de liberación y el comportamiento del sistema organizado frente a diversas condiciones del medio resulta de gran interés dentro del campo de la Química Analítica.

En el presente trabajo se propone la obtención, caracterización y estudios analíticos de un sistema del tipo aceite/agua (o/w) con el objetivo de que el mismo pueda ser utilizado como portador de filtros químicos solares para piel [3], como Parsol y Eusolex. Se realizaron estudios utilizando decaetilenglicol (tensoactivo) monododecil éter, etanol (co-tensoactivo) y ácido oleico (fase oleosa). La relación entre el comportamiento de fase de una mezcla y su composición se llevó a cabo mediante la construcción del correspondiente diagrama de fases. Sistemas transparentes y termodinámicamente estables fueron obtenidos cuando se combinaron decaetilenglicol monododecil éter-etanol, ácido oleico y agua, en las siguientes proporciones: 20,6-31,8 %; 2,94-4,55% y 63,6-76,5%, respectivamente. Los sistemas de interés se filtraron y el tamaño de partícula fue determinado mediante dispersión de luz dinámica (DLS). Valores óptimos para tamaño de partícula (13,2nm) e índice de polidispersidad (0,265) se obtuvieron para una mezcla constituida por 25,0 % de decaetilenglicol monododecil éter-etanol, 3,57 % de oleato de etilo y 71,4 % de agua. La caracterización final del sistema se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Posteriormente, se procedió a la carga de las moléculas de interés en el sistema organizado y a un estudio analítico inicial mediante absorción y fluorescencia molecular.

Referencias

- [1] Acharya DP, Hartley PG, (2012). Current Opinion in Colloid & Interface Science, 17, 274–280.
[2] Lawrence MJ, Rees GD, (2012). Advanced Drug Delivery Reviews, 64, 175–193.
[3] Songkro S, Lo NL, Tanmanee N, Maneenuan D, Boonme P, (2014). Journal of Drug Delivery Science and Technology, 24, 703-711.



Determinación directa de nanopartículas de oro por ICP-MS e ICP-AES

Tripodi, P^{1}; Bavio, M¹; Bogo, H^{2*}; Hunt, A²; Peinetti, A S²; González, G A²; Battaglini, F²*

1. Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental – 3iA – Campus Miguelete - Universidad de San Martín – (1650) San Martín – Buenos Aires – Argentina.
2. INQUIMAE– Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – (1428) Buenos Aires; Argentina

*e-mail: ptripodi@unsam.edu.ar; bogo@qi.fcen.uba.ar

Las nanopartículas metálicas comienzan a tomar un rol importante en la vida cotidiana y como parte de procesos de fabricación deberá controlarse su concentración en residuos y efluentes.

En este trabajo, se busca obtener una caracterización cuantitativa de nanopartículas de oro sintetizadas sobre muestras de alúmina porosa de 1 μm de espesor, soportadas en aluminio, las cuales son utilizadas en procesos catalíticos. Teniendo en cuenta las cantidades involucradas en estas muestras, deben utilizarse técnicas sensibles, y reducir el tratamiento de muestra.

Dado que las nanopartículas están formadas por un pequeño grupo de átomos, presentamos la cuantificación de nanopartículas de oro con y sin digestión previa. Se emplean muestras de nanopartículas de 10 y 20 nm de diámetro suspendidas en una solución de buffer citrato, con y sin tratamiento previo con agua regia, luego se diluyen en agua MilliQ y se analizan por ICP-AES. La Figura 1 muestra las señales obtenidas por ambos métodos, presentando las muestras sin tratar una señal menor, inferior al 10%, respecto de las tratadas. Como en este caso, el límite de detección (LD), es superior a 20 ppb, se pasó a trabajar con ICP-MS, para lo cual las muestras fueron diluidas en una solución de HCl 1% y HNO₃ 1% observándose igual comportamiento. Se realizaron curvas de calibración con una solución patrón de Au, entre 1 y 50 ppb, y LD 0,26 ppb.

A partir del procedimiento descrito, se realizó el análisis de la masa de nanopartículas de oro sintetizadas en una superficie de alúmina porosa de 108 mm² de área geométrica. Resultando en una concentración de 7ppb, lo que representa una masa de 0.27ng mm⁻².

Los resultados presentados en este trabajo muestran el análisis directo de AuNP utilizando ICP-AES e ICP-MS permiten la determinación semi-cuantitativa de nanopartículas de oro hasta un tamaño de 20 nm.

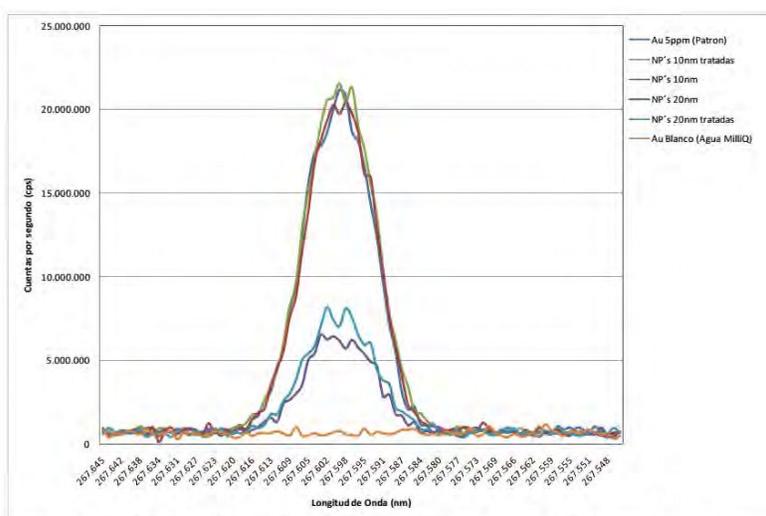


Figura 1. Cuentas por segundo (cps) vs. Long de onda(nm) de las diferentes muestras.

Determinación de As total en plantas de maíz (*Sea mays*) y su rizósfera, por ETAAS

Balverdi, P^{1*}; Balverdi, C¹; Ferrero, M²; Sales, A¹

1. Facultad de Bioquímica, Química, y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471.
2. Planta Piloto de Procesos Industriales Microbiológicos (PROIMI-CONICET). Tucumán

*e-mail: pilarbalverdi@gmail.com

El arsénico presente en la naturaleza proviene en gran medida de fuentes naturales pero cobra cada vez mayor importancia la contribución de fuentes antropogénicas [1]. La presencia de arsénico en un ecosistema afecta la vida macro y microscópicamente ya que elevados niveles intracelulares producen efectos toxicológicos [2].

El objetivo del presente trabajo es determinar los niveles de arsénico total presentes en muestras de plantas de maíz y su rizósfera mediante Espectrometría de Absorción Atómica con Vaporización Electrotérmica (ETAAS).

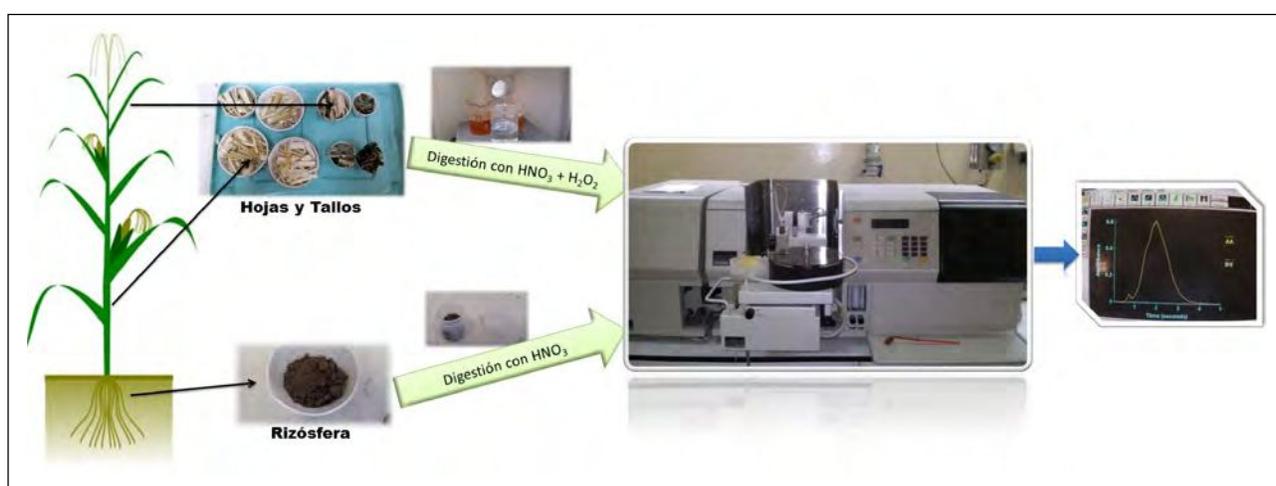
Las plantas de maíz se desarrollaron a partir de semillas híbridas de *Zea mays* sembradas en enero del 2015 en suelo de más de 10 años de cultivo. Sobre las plantas se utilizaron como herbicidas glifosato y atrazina, posteriormente fueron fortalecidas con urea y fosfato diamónico (DAP). Durante la siembra las plantas no fueron regadas con agua. A las muestras de maíz se les realizó una digestión con HNO₃ y H₂O₂ mientras que las muestras de suelo fueron sometidas a una digestión con HNO₃. Para la determinación de As se construyó una recta de calibración con estándares de 30, 60, 100, 120 y 150 µg.L⁻¹ de As, con buena linealidad (r=0,9935), límite de detección igual a 6 µg.L⁻¹ y límite de cuantificación de 21 µg.L⁻¹. La precisión obtenida fue alrededor del 10% y se obtuvieron recuperaciones entre 90 y 95%. Se usó como fuente una lámpara de cátodo hueco de As y como modificador de matriz una solución mixta al 50% de Mg(NO₃)₂ y Pd(NO₃)₂.

Los resultados obtenidos en las muestras de plantas de maíz dieron valores promedios de As de 0,160 µg.g⁻¹ mientras que en las muestras rizosféricas se obtuvieron valores de 2,881 µg.g⁻¹.

Mediante la evaluación de los niveles de As se podrá determinar, en una etapa posterior, el efecto de su presencia sobre las comunidades microbianas promotoras del crecimiento vegetal.

Referencias

- [1] Litter, M., Armienta, M. Farías, S. *Iberoarsen. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. 2009. CYTED
- [2] Repetto, M., Repetto, G. *Toxicología fundamental*. 2009, Diaz de Santos.



Determinación de metales pesados en semillas de chía por Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS)

Gómez, S.*; Balverdi, P.; Sales, A.; Marchisio, P.¹

Instituto de Química Analítica. Universidad Nacional de Tucumán, Chacabuco 471, San Miguel de Tucumán. Tucumán, Argentina.

*e-mail: silvinagnatalia33@hotmail.com

La chía (*Salvia hispanica L.*) es una planta herbácea de la familia de las Lamiáceas, de uso frecuente como complemento alimenticio. Investigaciones preliminares indican que su consumo en forma de semillas puede presentar efectos benéficos sobre la salud y el metabolismo, sin embargo existen pocos estudios en cuanto a su contenido de metales pesados [1]. Los límites establecidos en complementos alimenticios son: 1,0 mg.Kg⁻¹ para Cd y 3,0 mg.Kg⁻¹ para Pb [2].

El objetivo del presente trabajo es determinar los niveles de Cd y Pb presentes en semillas de chía por Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS).

En semillas de chía molidas se realizó una digestión ácida con HNO₃ concentrado bidestilado y H₂O₂ 100 volúmenes. Para la determinación se utilizó un equipo Perkin Elmer AAnalyst 100. Se utilizó como modificador de matriz una solución de fosfato al 4% preparada a partir de NH₄H₂PO₄ Merk. Se construyeron las rectas de calibración de Cd y Pb a partir de soluciones patrones de 1000 mg.L⁻¹, trazables a SRM de NIST Merck, para ambos elementos. Se obtuvieron rectas con excelente linealidad, $r = 0,9959$ para Cd y $r = 0,9991$ para Pb. Los límites de detección fueron, 0,07 µg.L⁻¹ para Cd y 4 µg.L⁻¹ para Pb. Para determinar la exactitud del método se realizaron recuperaciones de los analitos sobre las muestras, obteniendo valores entre 90 y 95 %.

Los valores de Cd para las semillas de Chía están por debajo del límite de cuantificación, (LC = 2 µg.L⁻¹), mientras que los valores de Pb son cuantificables y los resultados fueron de $0,693 \pm 0,15$ (2s) µg.g⁻¹.

Se concluye que los niveles de Cd y Pb en las muestras analizadas se encuentran por debajo de los límites fijados por la AECOSAN.

Referencias

[1] Ixtaina, V. *Caracterización de la semilla y el aceite de chía (Salvia hispanica L.) obtenido mediante distintos procesos. Aplicación en tecnología de alimentos.* Tesis doctoral. 2010. Universidad Nacional de La Plata. Facultad de ciencias exactas.

[2] AECOSAN. *Diario Oficial de la Unión Europea. Reglamento (UE) no 488/2014 de la comisión.* 2014.



Pre-reducción en línea de Se(VI) a Se(IV) mediante FI-HGAAS. Aplicaciones al estudio de interferencias de matriz

Brusa, L.¹; Sigríst, M.^{1*}; Beldoménico, H.¹; Tudino, M.²

1. PRINARC, Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2654, Santa Fe, Argentina
2. INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Ciudad Universitaria. Buenos Aires, Argentina

*e-mail: msigríst@fiq.unl.edu.ar

La determinación de selenio por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HGAAS) requiere de la presencia del analito en su estado de oxidación Se(IV). Generalmente la etapa de pre-reducción de Se(VI) se lleva a cabo en sistemas discontinuos o *batch*. La pre-reducción en línea permite no sólo automatizar la determinación de selenio total posibilitando la especiación en línea [1] sino que contribuye como una estrategia analítica en la minimización de interferencias de matriz en sistemas de muestras complejos.

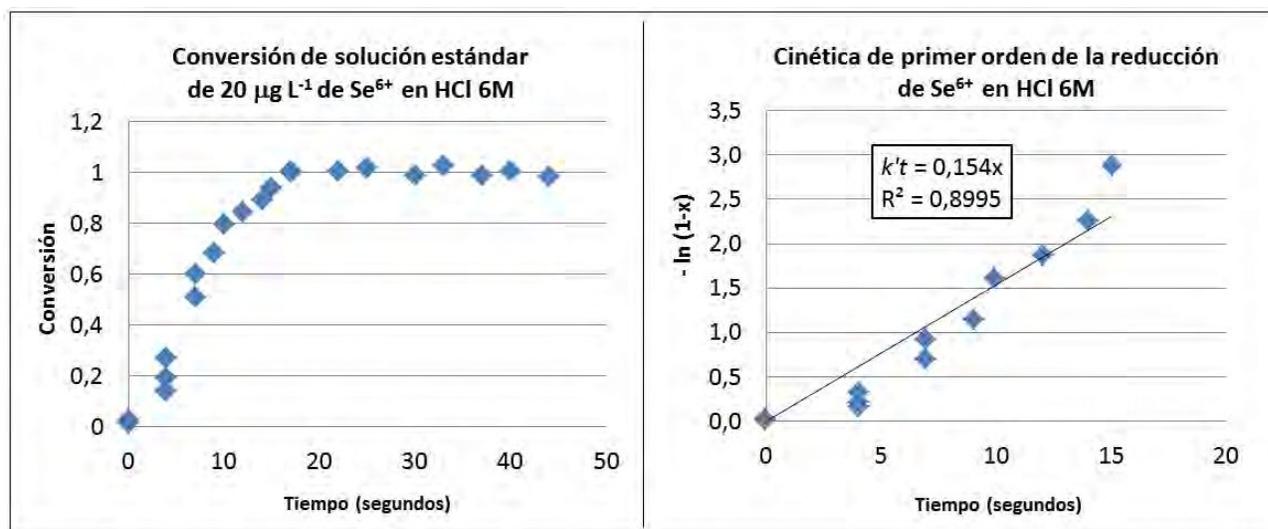
El objetivo del trabajo consistió en el estudio de la cinética de pre-reducción del Se(VI) en un sistema de inyección en flujo (FI) acoplado a HGAAS. Para esto, un baño termostatzado a 100°C fue incorporado a la línea del sistema FI-HGAAS. El análisis de especiación de las formas inorgánicas se complementa con la determinación directa de Se(IV).

La optimización de la concentración de HCl en la reacción de pre-reducción en línea permitió observar una conversión casi instantánea utilizando 7,2 mol L⁻¹. Una conversión completa para un tiempo de reacción de 20 segundos fue observada para HCl 6 mol L⁻¹, mientras que concentraciones cada vez menores mostraron una ineficiencia progresiva de la conversión. Se seleccionó una concentración de HCl 6 mol L⁻¹ como situación de compromiso entre el tiempo de conversión y las condiciones de acidez elevadas impuestas al sistema. Para las condiciones establecidas, los resultados obtenidos mostraron una constante de velocidad de reacción $k' = 0,154 \text{ s}^{-1}$.

La pre-reducción de Se(VI) en línea resultó una herramienta valiosa para la minimización de efectos de matriz en extractos obtenidos a partir de soluciones de fosfatos para el análisis de especiación de selenio en suelos, resolviendo los problemas de baja intensidad de la señal ocasionados para las medidas de Se(VI) llevando a cabo la pre-reducción discontinua de los extractos.

Referencias

- [1] Stripeikis, J. et al. (2000). *Analytica Chimica*, 408, 191-197



Método screening fluorescente para la detección rápida de fluoroquinolonas en aguas naturales

Kergaravat, S.^{1*}; Nagel, O.²; Hernandez, S.¹; Althaus, R.²

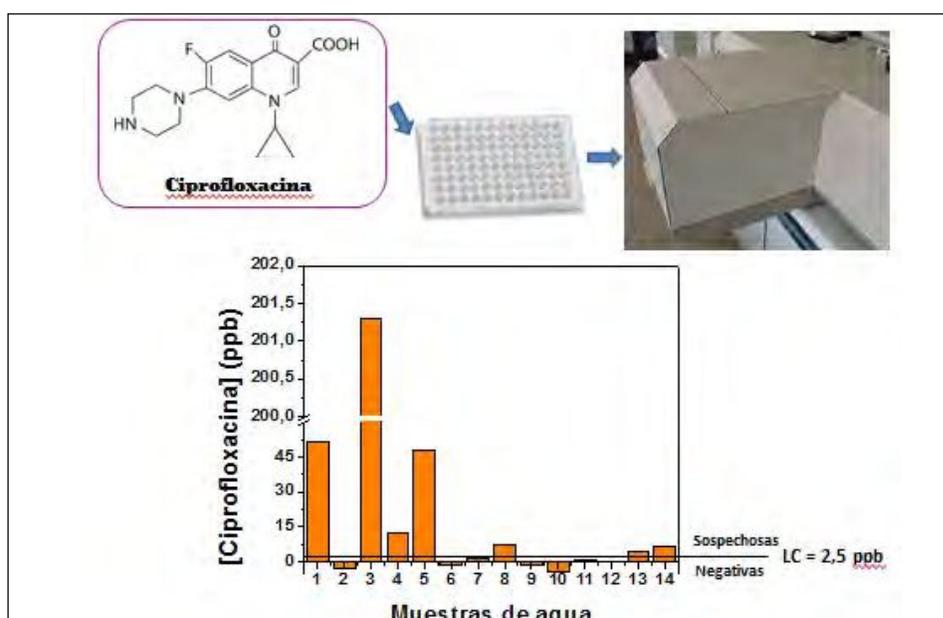
1. Laboratorio de Sensores y Biosensores, Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe -Argentina.
2. Cátedra de Biofísica, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional del Litoral, Esperanza-Argentina.

*e-mail: skergaravat@fbc.unl.edu.ar

Las fluoroquinolonas son antibióticos de amplio espectro utilizados en medicina humana y veterinaria. En Argentina, las quinolonas más frecuentemente prescritas en tratamiento animal son ciprofloxacina (CIPRO), norfloxacin (NOR), danofloxacina (DANO) y enrofloxacin (ENRO) [1]. El intenso uso veterinario de las quinolonas en estos últimos años, ha generado su ingreso al medioambiente de forma continua. La presencia de residuos de quinolonas ha causado un impacto negativo sobre agua, suelo, lodo y sedimentos y, además, ha generado serios problemas de salud relacionados con el desarrollo de resistencia de la flora bacteriana intestinal [2]. Las fluoroquinolonas emiten fluorescencia en medios ácidos y neutros, por lo que, este trabajo propone la detección fluorescente directa en agua, de siete fluoroquinolonas (CIPRO, NOR, ENRO, DANO, ofloxacina, sarafloxacina y marbofloxacina). El ensayo se llevó a cabo en placas de microtitulación de 96 pocillos y consistió en la adición de $5,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de dodecilsulfato sódico (SDS) en buffer acetato a pH 4,85, cuyas condiciones fueron optimizadas mediante metodologías de superficie de respuesta. Curvas de calibración para las siete fluoroquinolonas fueron construidas a $\lambda_{excitación} = 280$ nm y $\lambda_{emisión} = 450$ nm. Los límites de corte (LC) fueron definidos como 1,64 veces la desviación del blanco [3]. El LC de 2,5 ppb obtenido para CIPRO, la quinolona más ampliamente utilizada, fue el establecido para la metodología desarrollada. Posteriormente, se realizaron estudios de interferencia en la detección de CIPRO frente a antibióticos pertenecientes a las familias quinolonas, penicilinas, tetraciclinas, sulfonamidas y macrólidos. Finalmente, muestras de agua provenientes de zonas ganaderas fueron evaluadas, expresando el resultado en ppb equivalentes a CIPRO. Como conclusión, se logró desarrollar un método fluorescente de screening rápido (30 minutos por placa de 96 pocillos), sensible y robusto para detectar la presencia de fluoroquinolonas en muestras de agua de origen ganadero.

Referencias

- [1] Rubio, M.R.; Boggio, J.C. *Farmacología veterinaria*. 2º ed. 2009. Editorial de la Universidad Católica de Córdoba.
- [2] Lombardo-Agui, M.; Cuces-Blanco, C.; García-Campaña, A.M.; Gámiz-Gracia, L. (2015). *J. Sep. Sci.* 37, 2145–2152.
- [3] IUPAC. (2002). *Analysis. Pure Appl. Chem.*, 74, 835–855.



Análisis multielemental en alfalfa por MPAES: aspectos nutricionales para la dieta de ganado

Colazo, M F^{1, 2*}; Zaldarriaga, H J^{1,2}; Savio, M^{1,2}; Gil, R³; Camiña, J M^{1, 2}

1. Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina.
2. Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, La Pampa, Argentina.
3. Instituto de Química de San Luis (CCT-San Luis)- Área de Química Analítica. Facultad de Química Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera. D5700BWQ- San Luis, Argentina.

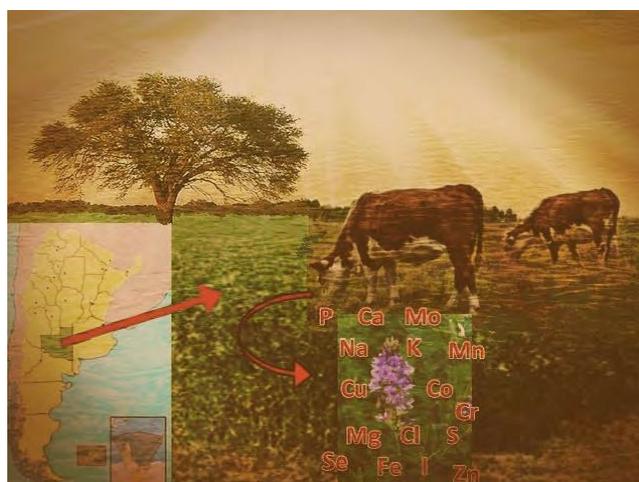
*e-mail: mfcolazo@gmail.com

En la Argentina, la alfalfa es la especie forrajera más utilizada para la formulación de dietas en el ganado vacuno, debido a que contiene un alto valor proteico. Los forrajes usualmente aportan más minerales que las semillas o granos, pero poseen diferente composición de acuerdo a la especie, estado fisiológico y ambiente donde se desarrollan [1]. Los requerimientos nutricionales en los animales, varían de acuerdo a sus estadios de desarrollo, la fase del ciclo de producción o reproducción en que se encuentran y la finalidad para la cual se alimentan [2]. En este sentido, el ganado puede hallarse en la etapa de crecimiento, engorde o produciendo leche, pero podría no estar expresando todo su potencial productivo, debido a la deficiencia de algún nutriente. La ausencia o exceso de ciertos elementos en el forraje, afectan el crecimiento del ganado: el déficit de P, Na, Mg, Zn y Se impacta negativamente en la producción; así como el exceso de F y K (que deprimen la absorción de Ca y Mg), y Mo o Fe (que producen deficiencia en Cu). Es por eso que es de suma importancia conocer el contenido mineral de las alfalfas con que se alimenta el ganado.

En el presente trabajo, se realizó la determinación multielemental en muestras de alfalfa procedentes de la provincia de La Pampa, mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma generado por microondas (MPAES) con el fin de obtener información acerca de las especies elementales presentes [3,4]. Las muestras de alfalfa fueron digeridas por un procedimiento simple utilizando HNO₃. Se optimizaron las principales condiciones instrumentales de MPAES: posición de visualización y presión de gas nebulizador para cada uno de los analitos determinados. Los límites de detección encontrados estuvieron en el rango comprendido entre 0.09 (Mg) y 41.97 µg L⁻¹ (Zn) y la precisión (expresada en términos de desviación estándar relativa, RSD) fue de 0,11% (Mg) a 6,29% (Zn). Por último, se informan las concentraciones halladas en muestras reales alfalfa de La Pampa, a fin de contribuir al conocimiento nutricional de la forrajera con propósitos agro-ganaderos.

Referencias

- [1] Bavera, G.A. Suplementación mineral del bovino a pastoreo y referencias en engorde a corral. 2000, Ed. U.N. Río Cuarto, cap. 9:134-139.
- [2] Church, D.C. Livestock Feeds and Feedings. 1991, Third ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- [3] Li W., Simmons, P., Shrader, D., Herrman, T.H., Dai, S.D. (2013). Talanta 112, 43-48.
- [4] Karlsson, S., Sjöberg, V., Ogar, A. (2015). Talanta 135, 124-132.



Determinación de niveles de cadmio y plomo en muestras de café verde por ETAAS

Rubio, C*; Marchisio, P; Sales, A

Facultad de Bioquímica, Química, y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471.

*e-mail: carlitarubio@hotmail.com

El café verde es café sin tostar, se lo utiliza como complemento alimenticio para pérdida de peso.

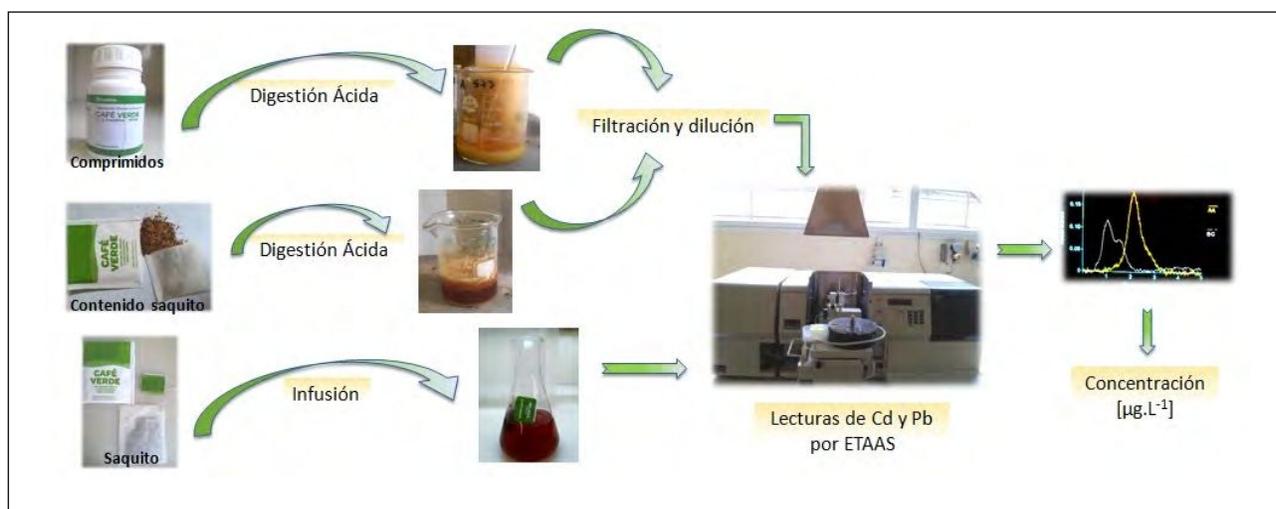
El objetivo del presente trabajo es determinar los niveles de Cd y Pb presentes en muestras de café verde en sus distintas presentaciones, comprimidos y saquitos.

Los comprimidos fueron tratados mediante una digestión con HNO_3 y H_2O_2 y para los saquitos se realizó una infusión y paralelamente una digestión del contenido utilizando HNO_3 y H_2O_2 [1]. La determinación se llevó a cabo por espectrometría de absorción atómica con vaporización electrotrémica (ETAAS) usando como fuente una lámpara de cátodo hueco de cada elemento y como modificador de matriz, dihidrógeno fosfato de amonio al 4% [2]. Se construyó una recta de calibración para Pb con patrones entre 10 y 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($r = 0,9991$) y otra para Cd entre 1 y 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($r = 0,9959$). El LOD para Cd fue 0,07 $\mu\text{g.L}^{-1}$, mientras que para el Pb fue de 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$. La precisión para el Cd fue de 3,4% (saquito) y 15% (comprimidos e infusión) y para el Pb en el orden del 10%. Las recuperaciones obtenidas para ambos analitos entraron en el rango de 90 a 107% (comprimidos) y de 85 a 101% (saquitos).

Para los comprimidos se obtuvieron valores promedios de Cd de 0,0382 mg.Kg^{-1} y de Pb de 0,0213 mg.Kg^{-1} y para el contenido de saquitos valores de 0,0404 mg.Kg^{-1} de Cd y 0,687 mg.Kg^{-1} de Pb. Dichos valores se encuentran por debajo de los límites establecidos por la AECOSAN [3] en complementos alimenticios (1,0 mg.Kg^{-1} para Cd y 3,0 mg.Kg^{-1} para Pb). Para las infusiones se obtuvieron valores para Cd y Pb inferiores a los límites en agua potable establecidos por el CAA (5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd y 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Pb) [4].

Referencias

- [1] Szymczycha-Madeja, A.; Welna, M.; Polh, P. (2015). *Microchemical Journal* 121, 122-129.
- [2] A., Sales, A. Alvarez, M. Rodriguez Areal, L. Maldonado, P. Marchisio, M. Rodriguez, E. Bedascarrasbure (2006). *Journal of Hazardous Materials* A137.1352-1356.
- [3] AECOSAN. Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición (2014). *Diario Oficial de la Unión Europea. Reglamento (UE) no 488/2014 de la comisión.*
- [4] CAA. Código Alimentario Argentino. ANMAT (2012). *Ley 18248 Cap. XII Artículos: 982 al 1079 - Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas. - Actualizado al 10/2012.*



Determinación de niveles de plomo y cadmio en muestras inyectables de diclofenac sódico por ETAAS

Chayle, L^{1*}; Lorenzo, A²; Marchisio, P¹; Sales, A¹

1. Instituto de Química Analítica, Ayacucho 471. Facultad de Bioquímica, Química, y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, Argentina.
2. Instituto de Farmacia, Ayacucho 471. Facultad de Bioquímica, Química, y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, Argentina.

*e-mail: luzchayle@gmail.com

El diclofenac es un antiinflamatorio no esteroideo de uso ampliamente difundido en la población para el tratamiento de enfermedades crónicas y dolores articulares. Los niveles de impurezas elementales en productos farmacéuticos deben conocerse y reportarse.

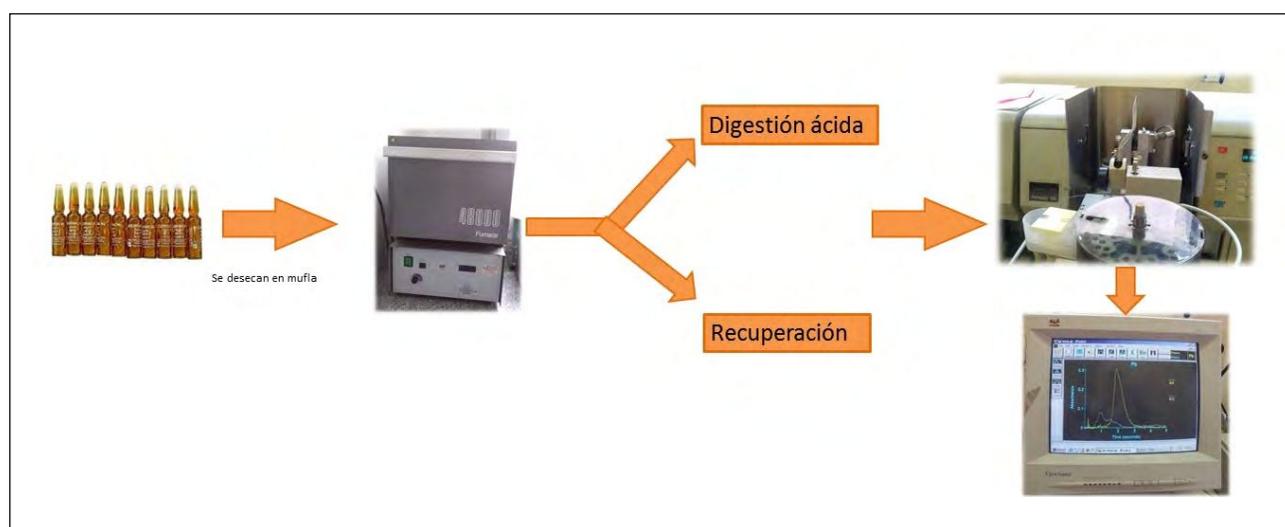
El presente trabajo tiene como objetivo medir los niveles de Pb y Cd en ampollas inyectables de diclofenac sódico de 75mg/3mL.

El desarrollo y validación para la determinación de estos dos metales se realizó por espectrometría de absorción atómica por vaporización electrotrémica (ETAAS) [1]. Las muestras fueron sometidas a una digestión ácida [2] con HNO₃ 5% bidestilado y H₂O₂ (30%). Se trabajó con rectas de calibración para cada elemento, entre 10 y 100 µg.L⁻¹ para Pb y entre 1 y 5 µg.L⁻¹ para el Cd, obteniéndose en ambos casos muy buena linealidad ($r = 0,9985$ para el Pb y $r = 0,9951$ para Cd). Para el Pb el límite de cuantificación fue 10 µg.L⁻¹ y el límite de detección 4 µg.L⁻¹ y para el Cd 0,07 µg.L⁻¹ y 0,2 µg.L⁻¹ respectivamente. Las recuperaciones del analito estuvieron entre 93 y 114% mientras que la precisión en términos de repetitividad estuvo en el orden de 1,2 %.

El procedimiento se realizó sobre muestras de distintas marcas de diclofenac obteniéndose en promedio valores de Pb 0,135µg por ampolla (3mL) y 0,02µg de Cd por ampolla (3 mL). Según la USP los límites permitidos para plomo es de 1µg/día mientras que para cadmio 0,5 µg/día [3]. Se concluyó que los valores hallados se encuentran dentro de los valores permitidos por la norma.

Referencias

- [1] Kelkó-Levai, I. (1998). *Spectrochimica acta Parte B*.
- [2] Farmacopea Argentina 7ªed, volumen II, página 346
- [3] The United states pharmacopeial convention (2007), volumen I



Perfil elemental de los materiales transportados por erosión eólica en suelos agrícolas de la región semiárida pampeana central de Argentina

Iturri L A^{1,2,3}; Avecilla F^{1,2}; Panebianco J.E.^{1,2}; Camiña J M^{1,3}; Savio, M^{1,3}; Buschiazzo D E^{1,2,4}

1 Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, La Pampa, Argentina

2 Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de La Pampa, Ruta N° 32 km 334, 6300 Santa Rosa, La Pampa, Argentina

3 Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina

4 Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, estación experimental Anguil, Ruta 5 Km 580, 6326, Anguil, La Pampa, Argentina

*e-mail: marianelasavio@gmail.com

La erosión eólica (EE) es uno de los procesos de degradación de suelos más importante de ambientes áridos y semiáridos del mundo, afectando tanto al ecosistema como a la salud humana. La calidad del material erosionado por el viento, particularmente en suelos agrícolas, ha sido escasamente estudiada. El proceso de EE moviliza partículas por flujo horizontal (FH) y flujo vertical (FV). La tendencia de algunos macro y microelementos (Ca, K, P, Fe, Mn, Cu y Zn) a acumularse en fracciones de densidad y tamaño variable, definiría patrones diferenciales de distribución. Así, elementos acumulados en fracciones más densas (Ca) se transportarían principalmente por FH mientras que los acumulados en fracciones minerales finas (P y K) lo harían tanto por FH como FV. Esto produciría una distribución variable de la concentración de elementos en función de la altura y las distancias, que podría modificar lo conocido hasta el momento.

En este trabajo, se muestrearon los primeros 2,5 cm de dos suelos con textura y contenido de materia orgánica variables de la región semiárida pampeana central, y se desarrollaron simulaciones en un túnel de viento. El total del material movilizado por FH y FV fue recolectado con colectores BSNE ubicados a diferentes alturas. La determinación multielemental se realizó por espectrometría de emisión atómica con plasma generado por microondas (MPAES), optimizando las principales condiciones instrumentales y comparando además dos tipos de pretratamiento de muestras: digestión húmeda con agua regia y digestión asistida por microondas. Para evaluar la exactitud se utilizó un material de referencia certificado NIST SRM 2711, Montana Soil.

Estos estudios permitirán conocer la calidad, e incluso la trazabilidad, del material erosionado e inferir cómo se podría modificar la distribución espacial de distintos elementos en el ecosistema, modificando sus ciclos y movilidad ecosistémica.

Referencias

- [1] Avecilla, F., Panebianco, E.J., Buschiazzo, D.E. (2015) Aeolian Research (in press).
- [2] Buschiazzo, D.E.; Zobeck, T.M.; Abascal, S.A. (2007) Journal of arid environments 69, 29-39.
- [3] Gaiero, D; Frederic Brunet, M.; Probst, J.L.; Depetris, P. (2007) Chemical geology 238, 107-120.
- [4] Pope, C.A.; Dockery, D.W.; Schwartz, J. (1995) Inhalation Toxicology. 7, 1-18.



Sistema em linha com multicolumnas para pré-concentração simultânea de prata e níquel seguida de determinação multi-elementar sequencial por FAAS

Amorim, F. A. C.^{1,*}; Sá, I. P.¹; Santos, M. C.¹; Lemos, V. A.²

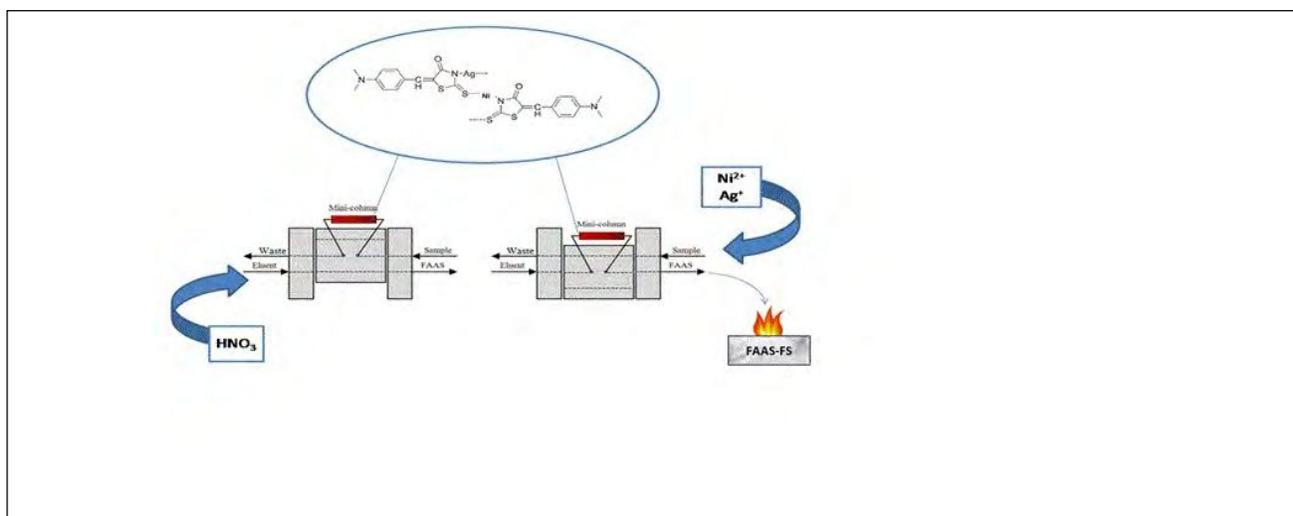
1. Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Santa Cruz, Programa de Pós-Graduação em Química, Rodovia Jorge Amado km 16, Salobrinho 45662-900, Ilhéus, BA, Brasil
2. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, Campus Universitário de Jequié, 45200-190 Jequié, BA, Brasil

*e-mail: facamorim@uesc.br

Uma das maiores limitações da Espectrometria de Absorção Atômica é o caráter unielementar [1,2], principalmente quando acoplada com sistemas de pré-concentração em linha [3]. Buscando alternativa a esta limitação, o presente trabalho propõe o uso da nova resina XAD-4 funcionalizada com 5-(4-dimetilaminobenzilideno) rodanina para pré-concentração simultânea de prata e níquel seguida pela determinação multi-elementar sequencial por FAAS. O procedimento consistiu em pré-concentração de 5 mL de amostra contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito, retirados na coluna empacotada com a resina funcionalizada, seguido por eluição com HNO_3 e determinação sequencial por FAAS. As variáveis experimentais foram avaliadas a partir da aplicação de um planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} e este mostrou que somente o pH e a vazão de amostragem foram significativos. Em seguida, procedeu-se a otimização destas variáveis por matriz de Doehlert. Nas condições otimizadas (pH 8,12; vazão de amostragem 5 mL min^{-1} ; concentração do tampão $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração do eluente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), os parâmetros analíticos do procedimento foram definidos em uma faixa de concentração até 2 a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo os limites de quantificação de $1,59 \mu\text{g L}^{-1}$ para Ag^+ e $0,91 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Ni^{2+} . A precisão (% RSD) para o menor e maior valor da curva de calibração foi sempre menores que 7,4 %. O fator de pré-concentração para a Ag^+ foi 33 e para o Ni^{2+} 17. A frequência analítica foi calculada, obtendo-se 90 mostras h^{-1} , podendo também ser expresso como 45 amostras para Ag e 45 amostras para Ni em 1h. O procedimento desenvolvido apresenta bons parâmetros analíticos, destacando a rápida amostragem e determinação de Ag^+ e Ni^{2+} , e está sendo aplicado na determinação multi-elementar destes analitos em amostras ambientais (águas subterrâneas, águas de rio, sedimentos e solos) coletadas em uma região de mineração de níquel.

Referências

- [1] Amorim, F.A.C., et al. (2008). *Química Nova*, 31, 1784-1790.
- [2] Amorim, F.A.C., et al. (2005). *Talanta*, 65, 960-964.
- [3] Lemos, V.A., et al. (2008). *J. Hazard. Mater.*, 157, 613-619.



Especiación de Arsénico mediante fotooxidación UV en línea y generación selectiva de hidruros con posterior adsorción sobre NTCs

Maratta Martínez, A.; Salonia, J.A.; Ferrúa, N. H.¹; Pacheco P. H.*

Instituto de Química de San Luis (CCT-San Luis) – Área de Química Analítica, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Ejército de los Andes 950, San Luis, CP5700, Argentina.

*e-mail: ppacheco@unsl.edu.ar

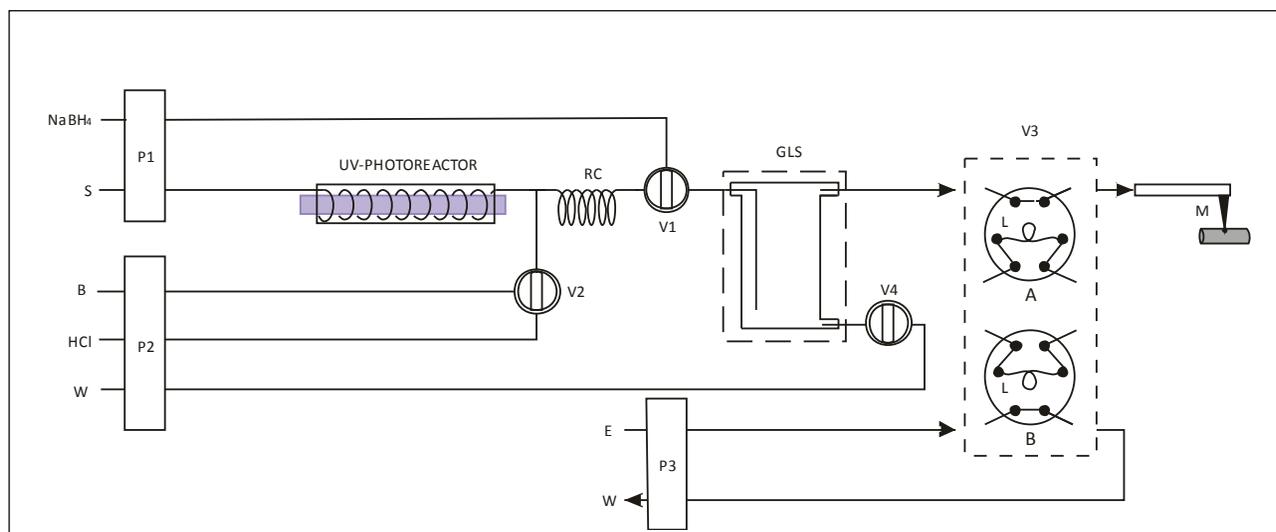
La exposición al arsénico generada por el consumo de agua, puede ocasionar graves consecuencias tóxicas en la salud. La toxicidad del arsénico depende principalmente del estado de oxidación en el que se encuentre, siendo las especies inorgánicas de mayor efecto tóxico que las especies orgánicas[1]. Debido a esto, la investigación en el desarrollo de métodos analíticos para la especiación de As en muestras ambientales tiene una gran importancia.

En el presente trabajo se desarrolló una metodología para la determinación de diferentes especies de arsénico mediante la captura de arsina sobre nanotubos de carbono oxidados. Para la especiación se realizó un tratamiento previo de la muestra a través de un sistema FI, el cual involucró etapas de oxidación fotoquímica en un reactor UV y generación selectiva de hidruros a diferente pH [2]. La desorción se alcanzó por medio de una solución ácida. Las determinaciones se llevaron a cabo por ETAAS. El límite de detección alcanzado fue de 0,9 ng/L con una precisión de 6,36 % (n=3). Empleando 2 mL de muestra, y eluyendo con 30 μ L con solución de HNO₃ al 5% se obtuvo un factor de refuerzo de 66. Este sistema permite un método de captura de hidruros sencillo, libre de interferencias, mejorando la sensibilidad y selectividad, sin sistemas sofisticados.

La metodología se aplicó a la determinación de especies de As en muestras de agua de pozo, donde se obtuvo una concentración de 0,07 μ g.L⁻¹ para As III, 0,49 μ g.L⁻¹ para As V y 0,14 μ g.L⁻¹ para arsénico orgánico. Los datos se corroboraron mediante el procedimiento de adición standard.

Referencias

- [1] Thunus, L. and R. Lejeune. "Handbook on metals in clinical and analytical chemistry." (1994) HG SELLER, A. SIGEL, H. SIGEL Eds.
- [2] Rubio, R., A. Padró, et al. (1993) *Analytica chimica acta* 283(1): 160-166.
- [3] Maratta, A., M. Acosta, et al. (2013) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28(6): 916-922.



Determinación de Arsénico en uvas de las principales áreas vitivinícolas de la provincia de Mendoza por generación de hidruros acoplado a espectrometría de absorción atómica

Lena, D. E.¹; Wuilloud, R. G.^{2,3,*}; Martinis, E. M.^{2,3}

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza, Rodríguez Cnel. 273, (5500) Mendoza, Argentina
2. Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Padre J. Contreras 1300, (5500) Mendoza, Argentina
3. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

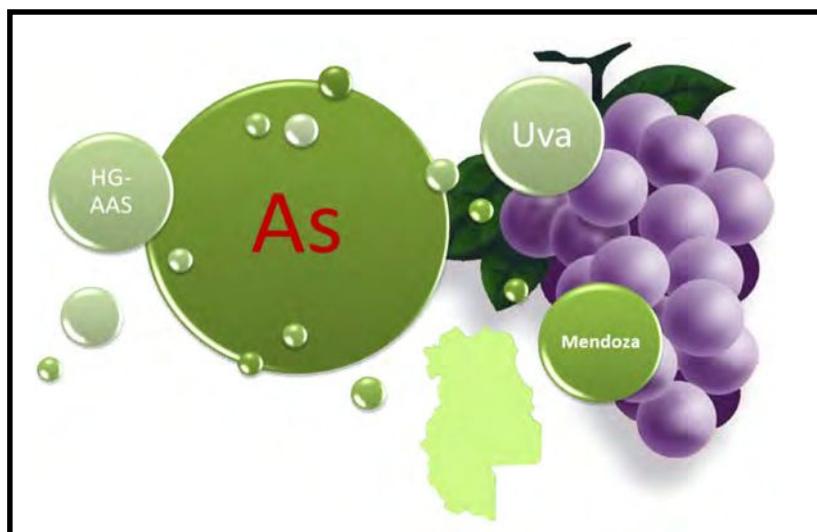
*e-mail: rwuilloud@mendoza-conicet.gob.ar

La provincia de Mendoza tiene intensa actividad vitivinícola en Argentina. La concentración de metales y metaloides como el As en uvas, constituye un parámetro de calidad de la materia prima para la industria local e internacional de jugo de uva [1]. El As es un metaloide altamente tóxico, por lo cual las exigencias actuales de la FDA (Food and Drug Administration) establecen un límite máximo residual de As en jugos de 23 $\mu\text{g L}^{-1}$ [2]. Por otro lado, la determinación de As a bajas concentraciones en matrices complejas como la uva requiere el desarrollo de metodologías analíticas simples, sensibles y con posibilidad de adopción por la industria manufacturera de jugo de uva. A su vez se requiere identificar las zonas geográficas de la provincia con menor incidencia de contaminación por As de la materia prima.

En el presente trabajo se desarrolló un método analítico para la determinación directa de As en el jugo de uva por generación de hidruros acoplada a espectrometría de absorción atómica (HG-AAS), sin previa digestión de la matriz orgánica. Se optimizaron distintas variables involucradas en la preparación de la muestra, sistema de generación de hidruro y detección por AAS. Se obtuvieron valores de concentración de As en uvas destinadas a la producción de jugo de uva, provenientes de diferentes áreas vitivinícolas de la provincia de Mendoza. Los resultados obtenidos fueron interpretados mediante herramientas estadísticas (Análisis de varianza (ANOVA), medidas de dispersión, etc). Las diferencias significativas obtenidas entre las concentraciones promedio de As en uvas de Lavalle ($27,8 \pm 0,97 \mu\text{g L}^{-1}$) comparada con las provenientes de San Martín ($10,6 \pm 0,35 \mu\text{g L}^{-1}$), Junín ($4,04 \pm 0,14 \mu\text{g L}^{-1}$) y Rivadavia ($2,04 \pm 0,12 \mu\text{g L}^{-1}$) indican que las características geoquímicas de cada región se relacionan con la presencia de As en las uvas analizadas.

Referencias

- [1] Robinson, J.; Harding, J. The Oxford Companion to Wine, 4th edition. 2015, Oxford University Press
- [2] Food and Drug Administration (2008) Memorandum: Hazard Assessment and Level of Concern – Juice (www.fda.gov)



Desarrollo de un método fluorimétrico para la determinación de trazas de aluminio en matrices acuosas

Santiago, G.M.; Goicoechea, H.; Culzoni, M.J.*

Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, CC. 242 3000 Santa Fe, Argentina.

*e-mail: santiago.gm84@gmail.com

El aluminio (Al) es un elemento no esencial al que los seres humanos están expuestos con frecuencia, debido a que se encuentra ampliamente distribuido en el medio ambiente. Este metal se utiliza en la fabricación de una gran diversidad de productos tales como latas de bebidas, utensilios de cocina, techos de viviendas, aeronáutica y automóviles, además de explosivos y fuegos de artificio [1].

Durante los últimos años, el interés científico hacia el Al ha aumentado de manera considerable como resultado del conocimiento acerca de sus posibles efectos tóxicos [1]. En particular, la exposición a Al es considerada como posible responsable de una serie de patologías humanas, incluyendo encefalopatía, demencia, enfermedad de Parkinson y enfermedad de Alzheimer [2]. El exceso de depósitos de Al en el sistema óseo puede dar lugar a un síndrome conocido comúnmente como enfermedad de los huesos inducida por Al [2]. Aquellos pacientes que sufren enfermedades renales y se someten a diálisis periódicamente acumulan gran cantidad de Al en su organismos debido al alto nivel del metal que poseen las aguas purificadas utilizadas en esta técnica [1]. En consecuencia, resulta imprescindible la monitorización de los niveles de Al presentes en alimentos, aguas purificadas y aguas destinadas al consumo humano.

En el presente trabajo se reporta el desarrollo de una metodología espectrofluorimétrica para la determinación de Al en matrices acuosas, sencilla y rápida, que no requiere del uso de solventes tóxicos ni pasos de extracción. Se logró potenciar la factibilidad que poseen los iones multivalentes de Al de formar un complejo con la 8-HQ, y exaltando la señal fluorescente del complejo mediante el agregado del surfactante dodecilsulfato de sodio (SDS) como generador de medios organizados. El método desarrollado se validó y aplicó a la cuantificación de Al en aguas purificadas, de diálisis y de consumo humano, y en aguas sometidas a procesos de cocción que involucraron materiales que contenían aluminio (ollas de Al, bandejas de Al con tapa, envase Tetra Brick).

El método propuesto resultó apropiado para detectar y cuantificar Al en diferentes muestras acuosas, cumpliéndose, en los casos pertinentes, con los límites de detección ($<10\text{ngmL}^{-1}$) y cuantificación (20.42ngmL^{-1}) establecidos por las normas oficiales para este tipo de muestras. Además, a través de los experimentos planteados, se puso en evidencia la liberación de Al que ocurre luego de someter agua a hervir en ollas y bandejas de uso cotidiano fabricadas con Al.

Referencias

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Environmental Medicine (ASTDR). <http://www.atsdr.cdc.gov/dthhs/>
- [2] Jalbani, N.; Kazi, T. G.; Jamali, M.K.; Arain, B. M.; Afridi, H. I.; Baloch, A. (2007). J. Food Compos. Anal., 20, 226-231

Clasificación de muestras de propóleos del sudoeste de la provincia de Buenos Aires empleando imágenes digitales y técnicas quimiométricas

Pierini, G.^{1*}; Fernandes, D.D.S.²; Araújo, M.C.U.²; Di Nezio, M.S.¹; Centurión, M.E.¹

1. Dpto de Química-INQUISUR, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
2. Dpto de Química-LAQA, Universidad Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Brasil.

*e-mail: pierinigaston@gmail.com

El propóleos presenta propiedades tales como antioxidante, antimicótica, antifúngica, etc. Las mismas están estrechamente relacionadas con la composición de este producto apícola. Se ha demostrado que su composición química está determinada por varios factores, como la localización geográfica de la colmena, la fuente botánica, la raza de la abeja, etc. [1]. Por lo tanto, es de gran importancia, el desarrollo de metodologías rápidas, sencillas y económicas que permitan la clasificación de propóleos según su origen geográfico.

El objetivo de este trabajo fue clasificar propóleos provenientes de distintos partidos de la provincia de Buenos Aires, empleando imágenes digitales y herramientas quimiométricas.

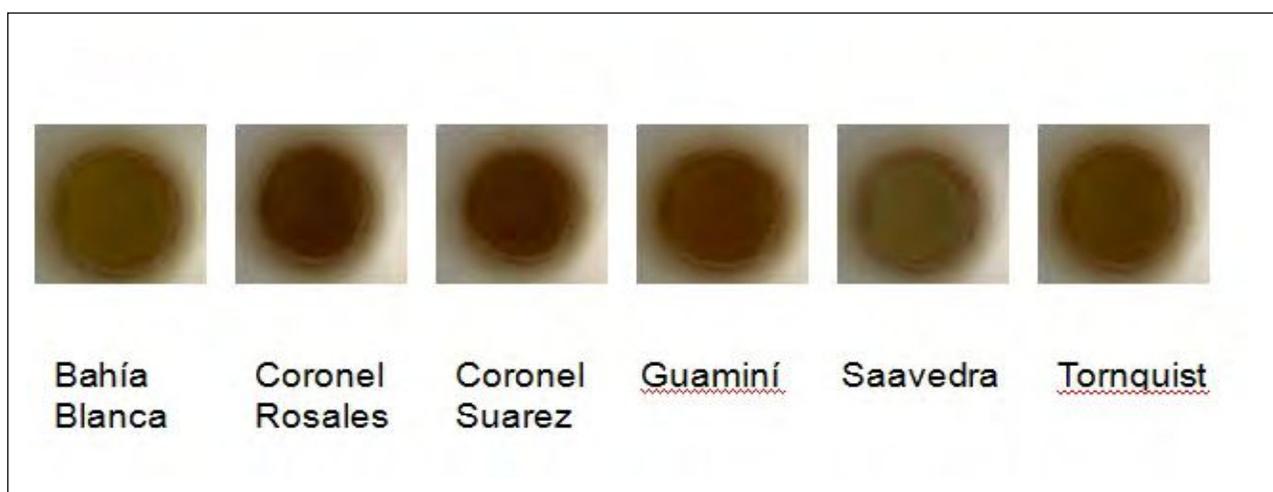
Las imágenes digitales de los respectivos extractos etanólicos preparados en el laboratorio, se registraron utilizando una cámara Web con sensor CCD (dispositivo de carga acoplada). Para ello los extractos fueron colocados en una cámara de teflón (2 cm de diámetro y 5 cm de altura) la cual posee una ventana lateral circular de cuarzo enfrentada a la cámara Web.

Las imágenes se tratan mediante modelos de color con la finalidad de especificar los colores de algún modo estandarizado [2]. Los modelos de color empleados son RGB (red-green-blue), HSI (Hue-Saturation-Intensity), escala de grises, y sus respectivas combinaciones, empleando una interfase gráfica construida en MATLAB 2010a.

Los datos fueron analizados empleando PLS-DA (Mínimos Cuadrados Parciales-Análisis Discriminante) y SPA-LDA (Algoritmo de las Proyecciones Sucesivas-Análisis Discriminante Lineal). Los mejores resultados se obtuvieron con SPA-LDA, lográndose un 100% de clasificación para las muestras en sus respectivos partidos. El empleo de imágenes digitales, combinado con técnicas quimiométricas, es una alternativa viable para clasificar propóleos según su origen geográfico.

Referencias

- [1] Gong, S., Lou, L., Gong, W., Gao Y., Xie M., (2012). *Food Chemistry*, 134, 583-588.
- [2] Lou, H., Hu, Y., Zhang, L., Sun, P., Lu, H, (2012). *Food Science and Technology*, 47, 19-24.



Comparación entre MP-AES y ICP-MS para el análisis elemental en muestras de material particulado atmosférico

Morales Del Mastro, A.^{1,2}; Achad, M.¹; Londonio, A.^{1,2}; Savio, M.^{3,4}; Smichowski, P.^{1,5*}

1. Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia Química, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA-San Martín, Buenos Aires, Argentina.
2. Universidad Nacional de San Martín, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, 25 de Mayo Francia, B1650KNA-San Martín, Buenos Aires, Argentina.
3. Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI, Santa Rosa, La Pampa, Argentina
4. Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA, Santa Rosa, La Pampa, Argentina
5. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, C1033AAJ, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: smichows@cenea.gov.ar; Patricia.Smichowski@gmail.com

El análisis multielemental se puede realizar utilizando la combinación de un plasma de Ar acoplado inductivamente con detectores tanto de emisión óptica (OES) como de masa (MS) [1]. Debido al elevado costo de adquisición y de operación, la utilización de un plasma de microondas generado con nitrógeno se presenta como una alternativa de gran interés [2].

En este trabajo se comparan las técnicas Espectrometría de Masas con fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) y Espectrometría de Emisión Óptica con fuente de Plasma generado por Microondas (MP-AES) para el análisis de material particulado atmosférico. El muestreo fue realizado en filtros de fibra de vidrio utilizando un muestreador de alto volumen durante 24 hs. El pretratamiento de las muestras se realizó utilizando digestión asistidas por microondas con una mezcla de HCl y HNO₃ (3:1). Utilizando ambas técnicas analíticas se determinaron las concentraciones de Al, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, V y Zn por ICP-MS y MP-AES. Para evaluar la exactitud se utilizó un material de referencia certificado NIST SRM 1648a Urban Particulate Matter, y se encontró una buena concordancia entre los valores medidos y certificados. Los límites de detección hallados por MP-AES estuvieron entre 0,57 µg L⁻¹ (Mn) y 41,97 µg L⁻¹ (Zn), mientras que para ICP-MS estuvieron entre 0,001 µg L⁻¹ (Cd) y 0.07 µg L⁻¹ (Ca).

Los resultados obtenidos muestran una excelente correspondencia para Al, Cu, Cr, Mn y Zn; sin embargo Cd y Ni no pudieron ser determinados por MP-AES pues sus concentraciones fueron menores al límite de detección (posiblemente, debido a la menor temperatura de operación del plasma). Si bien MP-AES es una técnica con menores costos de operación, se requiere un mayor control de las interferencias espectrales, la supresión de la ionización y la selección de líneas espectrales atómicas para una mejor determinación de ciertos elementos.

Referencias

- [1] Matusiewicz, H., Ślachciński M., (2010). *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 1324–1333.
- [2] Karlsson, S., Sjöberg, V., Ogar A. (2015). *Talanta* 135, 124-132.



Diseño de sensores de contaminantes de aguas a partir de copolímeros basados en timina

Ledesma, J.¹; Pisano, P.L.²; Bortolato, S.A.^{1,2*}; Martino, D. M.³; Boschetti, C.E.¹

1. Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos de Rosario, CONICET, Suipacha 570, Rosario (2000), Argentina
2. Instituto de Química de Rosario, CONICET, Suipacha 570, Rosario (2000), Argentina.
3. Instituto de Física del Litoral, CONICET, Güemes 3450, Santa Fe (3000), Argentina.

*e-mail: bortolato@iquir-conicet.gov.ar.

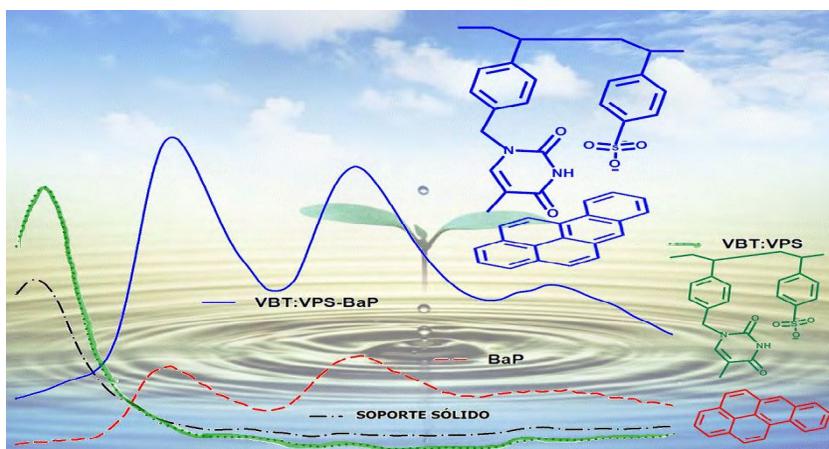
Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) son uno de los principales contaminantes de aguas debido a que pueden producir serias enfermedades en la salud humana [1]. Dentro de estos hidrocarburos se destaca al benzo[a]pireno (BaP) como el más tóxico. La Unión Europea y Organización Mundial de la Salud establecieron una concentración máxima admisible para el BaP de 10 ng L⁻¹ en agua [2]. Los valores de los niveles a detectar sumado a la complejidad de las matrices donde se encuentran los HPAs, hacen problemática la determinación de estos compuestos en muestras ambientales. La espectroscopia de fluorescencia en medios organizados es una muy buena alternativa para la cuantificación de los HPAs a bajas concentraciones [3]. Resultados preliminares de nuestro laboratorio demostraron que el copolímerohidrosoluble de vinilbenciltimina (VBT) y vinilfenilsulfonato de sodio (VPS) tiene alta afinidad por los HPAs, y puede utilizarse para exaltar la luminiscencia nativa de estos contaminantes. Esta evidencia experimental se racionalizó mediante un modelo teórico que estudió la potencial interacción no covalente: hidrogeno polar- π . Gracias a los resultados promisorios obtenidos, el objetivo es realizar un diseño de sensores a partir de copolímeros con timina que detecten los HPAs en muestras de aguas con la selectividad y sensibilidad adecuada.

Se realizaron extendidos de copolímero-BaP sobre un soporte sólido, la interacción se monitoreó a través de espectros de emisión de fluorescencia y el análisis morfológico se hizo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se realizó el modelado molecular [4]. Y finalmente se hicieron mediciones de fluorescencia en solución acuosa de copolímero-BaP.

A partir de la espectroscopia de fluorescencia y SEM se pudo corroborar la existencia de una interacción no covalente entre VBT₁:VPS₁ y BaP. En ambos medios (solución y soporte sólido) se observó una exaltación de la fluorescencia nativa del BaP debido a la interacción con el copolímero. Además, los resultados teóricos obtenidos se correlacionan satisfactoriamente con la evidencia experimental. Por tanto, es factible pensar en la utilización de copolímeros de VBT₁:VPS₁ como sensores de BaP en muestras de agua.

Referencias

- [1] Santodonato, J. (1997). *Chemosphere*, 34, 835-848.
- [2] Council of the European Communities. *Off. J. Eur. Communities*, 1998, L330, 32.
- [3] Bortolato, S.A.; Arancibia, J.A.; Escandar, G.M. (2008). *Analytical Chemistry*, 80, 8276-8286.
- [4] Zhao, Y. and Truhlar, D. G. (2008). *Acc. Chem. Res.*, 41, 157-167.



Determinación de Ti, V, Mn, Co y Cu por ICP-MS en fracciones proteicas de leche materna separadas por BN-PAGE.

Acosta, M^{*}; Mariño Repizo, L; Martínez, LD, Gil, R A

INQUISAL, CCT-San Luis, Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL. Chacabuco 917, San Luis Capital, San Luis.

*e-mail: macosta@unsl.edu.ar

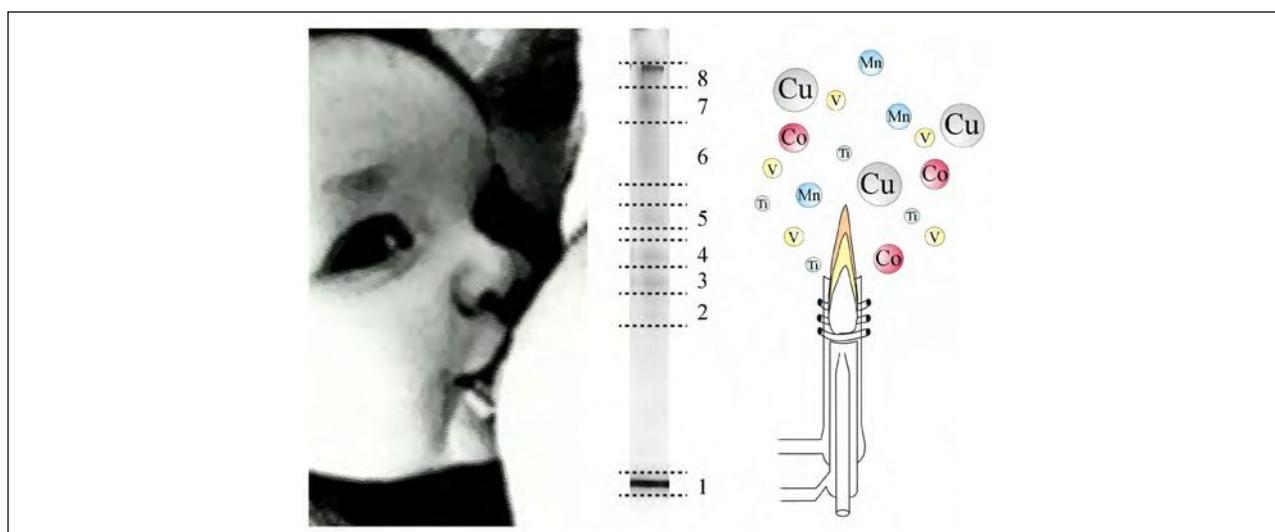
Actualmente se ha revalorado la importancia de la leche materna (LM) como forma de alimentación de recién nacidos y lactantes. La LM contiene una variedad de proteínas muchas de las cuales requieren un ion metálico para realizar sus funciones biológicas, además hay un amplio intervalo de concentraciones de metales ligados a proteínas de LM [1-3]. El objetivo del presente trabajo fue desarrollar una metodología robusta y sensible para la determinación de Ti, V, Mn, Co y Cu por ICP-MS en fracciones proteicas de LM separadas por electroforesis nativa en gel de poliacrilamida (N-PAGE).

Las muestras fueron colectadas en tubos libres de metal, posteriormente fueron centrifugadas bajo refrigeración, para extraer la capa lipídica. La muestra desnatada fue sembrada en geles de poliacrilamida (7,5%), y luego de la separación se obtuvieron 8 fracciones proteicas. Cada fracción fue cortada, colocada en tubos libres de metales y digerida con una mezcla de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. La solución resultante fue diluida con agua Mili-Q y posteriormente se analizó por ICP-MS.

Los resultados mostraron niveles detectables de los metales analizados en todas las fracciones analizadas, excepto las fracciones 6 y 7. La fracción 1 exhibió los menores niveles de metales unidos, la fracción 5 presentó los mayores niveles y la fracción 4 la mayor diversidad de metales (Mn, Co, y Ti). Los LoD obtenidos se encontraron entre $3,37 \text{ ng g}^{-1}$ (V) a $0,635 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cu), mientras que los LoQ estuvieron comprendidos entre $11,2 \text{ ng g}^{-1}$ (V) a $2,12 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cu). El RSD% fue $< 6,4\%$ (Co). La metodología desarrollada representa una novedosa herramienta que combina la simplicidad de la separación por PAGE con la sensibilidad, robustez y análisis multielemental del ICP-MS, permitiendo utilizar calibraciones acuosas al analizar una muestra con una matriz analíticamente compleja.

Referencias

- [1] LjungBjörklund, K, (2012). *Environmental Health*, 11(1): 92-99.
- [2] Filho, HJI, et al., (2014). *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 12(1): 88-92.
- [3] Dorea, J G, et al., (2000). *Nutrition*, 16(3) 209-220.



Quantum dots fosforescentes: sensores ópticos de cumarinas.

Pacheco, M. E.; Bruzzone, L.*

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115, 1900 La Plata, Argentina.

*e-mail: mepacheco@quimica.unlp.edu.ar

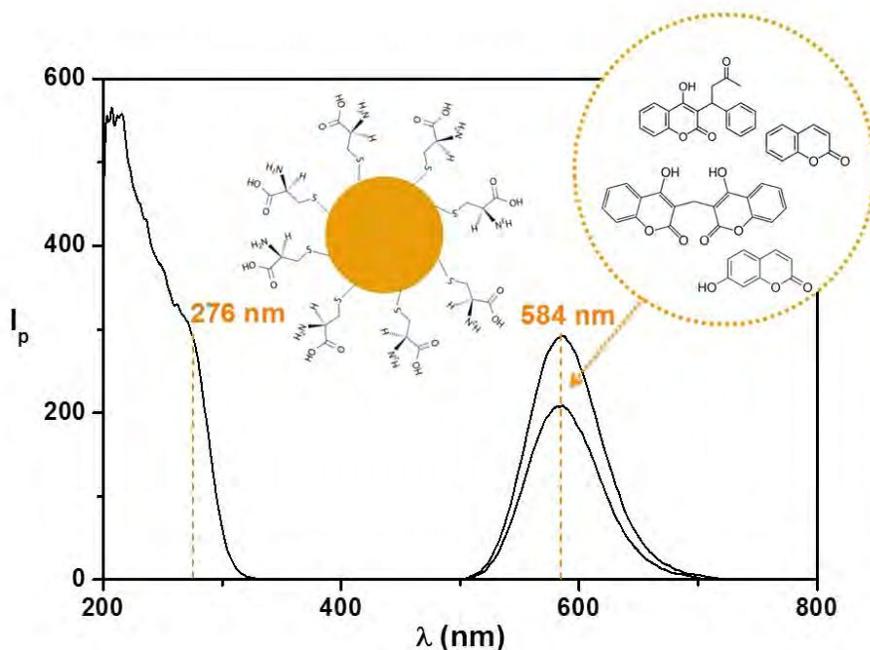
Los quantum dots (QDs) son nanopartículas fotoluminiscentes semiconductoras con tamaños de partícula entre 2 y 10 nm; poseen excelentes propiedades optoelectrónicas entre las que se destaca la capacidad de modular su emisión fotoluminiscente controlando su tamaño, forma y composición. Debido a la gran sensibilidad que poseen los QDs a cambios que se produzcan en su superficie, se han desarrollado novedosas metodologías analíticas centradas en la detección de moléculas e iones a partir de su interacción química o física con ellos [1].

El dopaje de los QDs con impurezas metálicas, especialmente manganeso, ha dado lugar a la obtención de una emisión fotoluminiscente con propiedades similares a la fosforescencia. Es así como se han podido combinar las notables características de los QDs con las ventajas que proporciona la fosforescencia a temperatura ambiente en estado líquido: elevada selectividad y sensibilidad, supresión de posibles dispersiones, alto tiempo de vida del estado triplete, entre otras [2].

En la presente comunicación se evalúa la posibilidad de utilizar a los QDs fosforescentes como sensores ópticos de cuatro cumarinas: warfarina, cumarina, dicumarol y umbeliferona, las cuales son una familia de compuestos de origen natural que han generado un gran interés debido a su variada actividad biológica. Se ha optimizado la síntesis de QDs de ZnS dopados con manganeso (ZnQ:Mn QDs), recubiertos con cisteína a fin de obtener nanopartículas solubles en agua y biocompatibles, y se han estudiado sus propiedades fotoluminiscentes. La fotoluminiscencia de soluciones acuosas de QDs se ha visto disminuida con la inclusión de las cumarinas, dando lugar a un proceso que puede analizarse a partir de la conocida ecuación de Stern-Volmer, demostrándose la existencia de un quenching estático para los cuatro casos estudiados.

Referencias

- [1] Costa-Fernández, J.M.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. (2006) Trends AnalChem, 25, 207-218.
- [2] Sotelo-Gonzalez, E.; Fernandez-Argüelles, M.T.; Costa-Fernandez, J.M.; Sanz-Medel, A. (2012) Anal Chim Acta, 712, 120-126.



Determinación de Boldina en formulaciones farmacéuticas y productos herbarios mediante un método en línea con detección fluorescente

Peralta, C.; Acosta, G., Fernández, L.*

Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-CONICET), Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis. Argentina.

*e-mail: lfernand@unsl.edu.ar

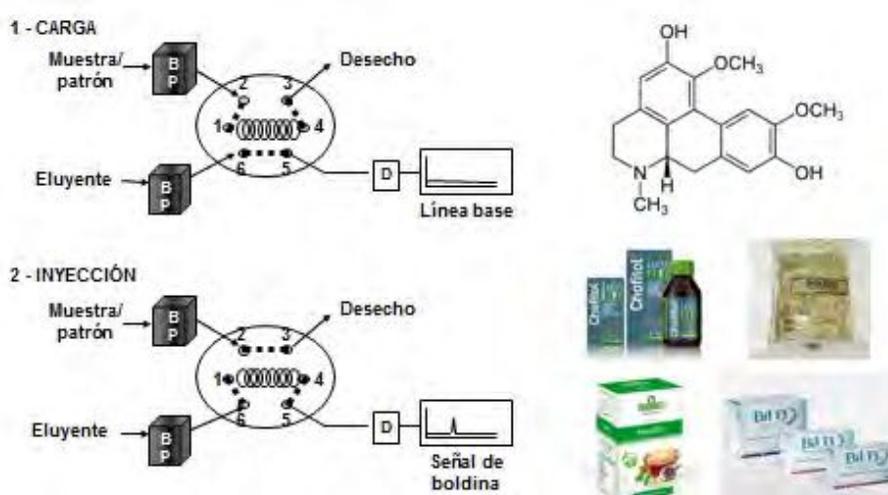
Boldina es el principal alcaloide que se encuentra en la hoja y corteza del árbol *Peumus boldus* (Boldo). Presenta propiedades antioxidantes debido a su fuerte capacidad de depurar radicales libres [1-3], así como otros importantes efectos biológicos [4]. El boldo se emplea en forma de infusión, tintura y extracto. En la medicina tradicional sus preparaciones son generalmente indicadas para el tratamiento de diversas afecciones entre las cuales los trastornos digestivos y hepatobiliares son los más comúnmente mencionados [1].

En este trabajo se propone una metodología de análisis por inyección en flujo (FIA) con detección fluorescente para la determinación cuantitativa de boldina en diferentes formas farmacéuticas y hierbas medicinales. Con el objetivo de mejorar la emisión de boldina, se estudiaron sus propiedades en varios medios organizados: tensoactivos aniónicos (SDS y sales biliares) y catiónico (HTAB). El incremento de la señal fue mayor para el sistema boldina-SDS (2 veces respecto a fluorescencia en medio acuoso). Por otro lado, a pH ácido se observó una elevada señal de fluorescencia, dicha condición fue seleccionada para desarrollar el método en línea. Se utilizó una configuración constituida por dos canales (1: muestra, 2: HCl 0,01 mol L⁻¹) que confluyen en un reactor que conduce los fluidos hacia el detector fluorescente ($\lambda_{exc}/\lambda_{em}$: 282/373 nm; slits: 3/5). El método presenta un intervalo de linealidad entre 0,001 - 900 $\mu\text{g/mL}$, con un límite de detección de 1 10^{-4} $\mu\text{g/mL}$.

La metodología propuesta fue validada mediante el método de adición estándar y aplicada satisfactoriamente al análisis de formulaciones comerciales, ofreciendo ventajas de sencillez, sensibilidad, selectividad y empleando equipamiento de relativo bajo costo con respecto a las metodologías convencionales. En las condiciones experimentales óptimas, la velocidad de muestreo fue de 40 muestras/h.

Referencias

- [1] Speisky H., Cassels B.K. (1994) *Pharmacol. Res.* 29, 1.
- [2] del Valle J.M., Godoy C., Asencio M., Aguilera J.M. (2004) *Food Res. Int.* 37, 695.
- [3] Konrath E.L., Santin K., Nassif M., Latini A., Henriques A., Salbeo C. (2008) *Neurotoxicology* 29, 1136.
- [4] O'Brien P., Carrasco-Pozo C., Speisky H. (2006) *Chem. Biol. Interact.*, 159, 1.



Development of an analytical method for determination of bismuth in urine sample using chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry

*Santos, Bruna Rosa da Silva; Silva, Laiana Oliveira Bastos; Santos, Walter Nei Lopes dos**

Universidade do Estado da Bahia, Departamento das Ciências Exatas e da Terra, Rua Silveira Martins, 2555, Cabula, Salvador-BA, CEP: 41.150-000

*e-mail: wlopes@uneb.br

In medicine, bismuth is used in cancer treatments by ^{212}Bi radioisotopes and in drugs for gastrointestinal treating¹. Recommended intake of bismuth is 5 mg/day and the excess can lead to reversible diseases such as hepatitis, neurological dysfunction and nephrotoxicity. Bismuth is poorly absorbed by the organism and is excreted mainly by urine. Thus, the urine analysis as to of this metal concentration is important for evaluation of diseases presenting symptoms similar to the bismuth intoxication². This study aimed to develop an analytical method to determine Bi in urine using HG AFS. For this, was used multivariate optimization to define the critical conditions of the variables involved in sample digestion. A full factorial design (2^3) was used to assess the main effect and interaction of variables; time, volume of concentrated HNO_3 and H_2O_2 in the urine digestion using hot plate and Erlenmeyer with reflux system "cold finger". The digestions were carried out at 120°C and after digestion period the sample was heated to dryness. Interpreting the results of the full factorial design and using of the Box-Behnken design to determine the optimal conditions, the variables studied presented the following critical values: 25 min (time), 5.3 mL (HNO_3) and 4.3 mL (H_2O_2). Employing these conditions for sample digestion, residual carbon content approximately 0.14% were obtained. Accuracy was assessed by addition and recovery test using urine samples and recovery values (91.2 and 97.1%) using Bi concentrations of 1 and 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, were satisfactory. The limit of detection was 0.024 $\mu\text{g L}^{-1}$ and precision, in terms of RSD, below 10% have been reached. The proposed method was applied in four urine samples, in which the bismuth concentrations ranged from 0.304 to 0.664 $\mu\text{g L}^{-1}$.

References

- [1] GUERRA, W.; ALVES, F.E.; SILVA, K.C.C. 2011. Química Nova na Escola, v.33, p.193-194
- [2] AZEVEDO, M.F.A.; NASCIMENTO, F.; QUINTELLA, L.; ROSSO, A.L.Z.; FILHO, P.A.M.; CORRÊA, R.B.; CHIMELLI, L.; VINCENT, M.; NOVIS, S.A.P. 2001. Arq. Neuro- Psiquiatr, v.59

Simultaneous determination of Hg and Se in natural waters and fish employing flow system and CVG AFS

dos Santos, W^{1}; Ferreira, Costa, S L²; Silva, L O B¹; da Silva, D L F¹*

1. Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento em Química Analítica, Universidade do Estado da Bahia, Rua Silveira Martins, 2555, Cabula. Salvador, Bahia, Brasil.
2. Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Geremoabo, s/n. Salvador, Bahia, Brasil.

*e-mail: waltrs8@gmail.com

Mercury is a toxic element that impacts the ecosystem and the human health, harmful even at low concentrations. Already the selenium at trace level is considered an essential nutritional element, but in excess has toxic effects. This study aimed to develop an analytical method for the simultaneous determination of Hg and Se in natural waters and fish samples employing Atomic Fluorescence Spectrometry with Chemical Vapor Generation (CVG AFS). To develop the method was employed multivariate optimization methodology. A Full Factorial Design (2^2) and a Doehlert Design with multiple response were carried out by fixing the variable: concentration of HNO_3 in 1 mol L^{-1} and varying the NaBH_4 concentration and the flow of carrier gas (VGA). The multiple response investigated in this study corresponded to the sum of the normalized fluorescence intensities of each analyte and was maximal in the following experimental conditions: 2.5% (w/v) of NaBH_4 and VGA 255 ml min^{-1} . The conditions for pre-reduction of selenium were evaluated and better results were obtained by adding 2 mL of concentrated HCl to the digested and heating the solution for 30 minutes at 100°C . No satisfactory results were obtained using KBr 10% (w/v) and Thiourea 3% (w/v) in the pre-reduction step. The samples were decomposed using a microwave oven and using 2 mL of concentrated HNO_3 and 2 mL of H_2O_2 . In the defined conditions was possible to obtain the following detection limits: 0.2 e 13.6 ng L^{-1} for Hg and Se, respectively. Low values of relative standard deviation (RSD %) were obtained and the accuracy of the method was confirmed by analysis of certificate reference material of oyster tissue (1566b) and addition and recovery tests. The proposed method was satisfactorily applied for the simultaneous determination of Se and Hg in river water, seawater, drinking water and fish from Salvador city, Brazil.

Determinación de patrones de distribución de ETR en basaltos, suelos rizoféricos y poáceas para la discriminación geoquímica de la procedencia del material parental en la sedimentación loésica mediante DRC-ICPMS.

Perino, E^{1*}; Verni, E R¹; Basan, C¹; Casín, N¹; Strasser, E²; Gil, R A^{1*}

7. INQUISAL-Área de Química Analítica, FQBF, UNSL, Chacabuco 917 - 5700 - San Luis.
8. FCFMN, UNSL. Ejército de los Andes 950 – 5700 - San Luis

*e-mail: perinoernesto@gmail.com / ragil@unsl.edu.ar

Las tierras raras (ETR) tienen importantes implicancias en petrología ígnea, sedimentaria y metamórfica. Poseen entre sí propiedades químicas y físicas similares. Pequeñas diferencias en tamaño y comportamiento son aprovechadas por procesos petrológicos, que conllevan al fraccionamiento de las mismas. Este último es el fenómeno usado en geoquímica para estudiar la génesis de fuentes de rocas (magmas) y para descifrar los procesos petrológicos [1].

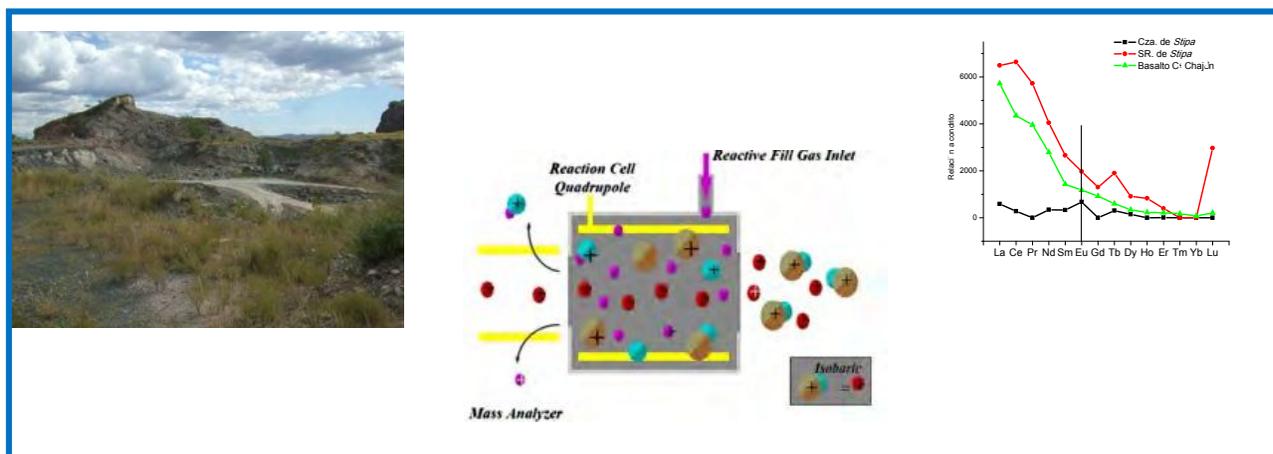
En el presente trabajo se evalúan los patrones de distribución de ETR en basaltos, suelos rizoféricos y partes aéreas de poáceas vinculadas a los sitios de estudio, con el objetivo de poder discriminar geoquímicamente la procedencia de material parental en la sedimentación loésica de la Provincia de San Luis- Argentina.

El análisis se llevó a cabo mediante ICPMS con celda de reacción luego de una digestión ácida en sistema de Microondas. Se desarrolló un método de formación de óxidos en la DRC (reacción $M + O_2$ para modificar m/z a $M+16$) en ETR pesados para evitar interferencias isobáricas y por formación de iones poliatómicos de ETR livianos y Ba.

De los patrones de distribución obtenidos se puede concluir que los basaltos intraplaca Chajan y Garrapata poseen anomalía levemente positiva en contraposición de los de choque de placa (cordillera de los Andes). Similar comportamiento presentan los suelos rizoférico. Se destaca el incremento de la anomalía positiva en las poáceas del mismo género, si bien en general la distribución de ETR en plantas son inciertas [2]. También podemos concluir que las tierras raras livianas en suelos rizoféricos y en rocas se encuentran más concentradas en detrimentos de las pesadas. Esto permite corroborar que en la sedimentación loésica del pie de monte y pampas de altura de las sierras de San Luis es de predominio procedente de la zona de choque de placa.

Referencias

- [1] Rollinson H. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Chapter N°4. Published 2013 by Routledge.
- [2] Liang T; Ding S, Song W, Hong Z; Zhang C; Li H. (2008) *Journal of Rare Earths*, 26, 7-15.



Desarrollo de un método de análisis para la determinación de Topiramato empleando fluorescencia molecular

Henestrosa, C.¹; Acosta, G.^{2,3}; Kaplan, M.³; Fernández, L.^{3*}

1. Área de Farmacotecnia Ética y Legislación Farmacéutica, FQByF, UNSL.
2. Área de Gestión en Calidad y Salud, FQByF, UNSL.
3. Instituto de Química de San Luis-CONICET, UNSL.

*e-mail: lfernand@unsl.edu.ar

El Topiramato es una droga anticonvulsivante de segunda generación, que es administrada para el tratamiento de la epilepsia [1]. Topiramato no presenta absorción UV-Vis ni fluorescencia [2]. Debido a ello, los métodos disponibles para su análisis consisten en metodologías instrumentales sofisticadas o bien la necesidad de realizar reacciones de derivatización previas a la detección. Las ciclodextrinas, son derivados cíclicos de glucosa, que tienen la particularidad de formar complejos con diferentes compuestos, modificando distintas propiedades de la sustancia complejada como su solubilidad, comportamiento espectral, etc. [3].

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar una estrategia de derivatización para Topiramato mediante el uso de ciclodextrinas con el fin de impartirle propiedades luminiscentes y así poder realizar su determinación por fluorescencia molecular.

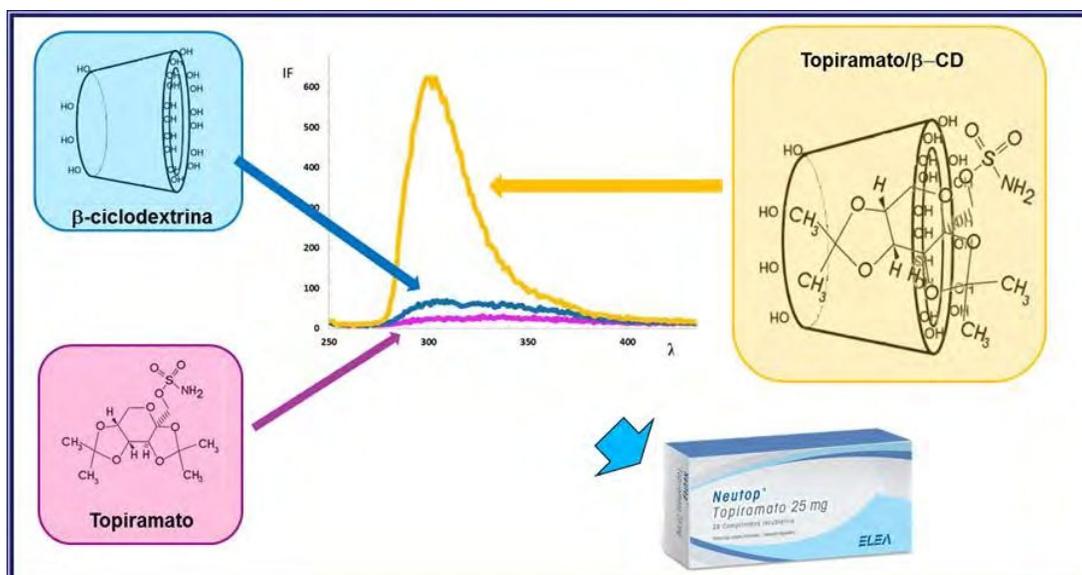
Una solución metanólica de Topiramato (Sigma Chemical Co.) fue utilizada para preparar los distintos sistemas de trabajo. Soluciones acuosas de diferentes ciclodextrinas (Sigma Chemical Co.) fueron evaluadas como reactivos derivatizantes. Se usaron distintos buffers (Acetato, pH:4, Bórax, pH:9) con el fin de optimizar el medio de reacción. Todas las experiencias se llevaron a cabo en una celda de cuarzo de 1 cm., utilizando un espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC, equipado con una lámpara de descarga de Xenón.

Se optimizó la relación droga-derivatizante mediante la evaluación del comportamiento espectral, estableciendo las diferentes condiciones experimentales (longitud de ondas de excitación y emisión, slits), que permitieran alcanzar una adecuada sensibilidad. Los mejores resultados fueron obtenidos utilizando un sistema constituido por: Topiramato $1,5 \times 10^{-5}$ M, Ciclodextrina $1,0 \times 10^{-3}$ M, empleando solución buffer acetato 50 mM pH 4, λ_{excit} 226 nm, λ_{emi} 300 nm, slits 5-5. Bajo estas condiciones se logró una mejora en la señal de aproximadamente 10 veces para el sistema constituido por la mezcla topiramato/ β -CD.

La metodología desarrollada será aplicada al control de calidad de medicamentos que contienen Topiramato, asimismo se intentará la automatización parcial o total de las etapas del proceso analítico con el fin de aumentar la frecuencia de muestreo adecuando su aplicación en laboratorios de control de rutina.

Referencias

- [1] Jung D., Kim H., Hur Y., Eom S. (2011). Brain Dev., 33, 707-712.
- [2] Mandrioli R., Musenga A., Kenndler E., De Donno M., Amore M., Raggi M.A. (2010). J. Pharmaceut. Biomed. Anal., 53, 1319-1323.
- [3] Acosta G., Silva R., Gil R.A., Gomez R., Fernández L.P. (2013) Talanta, 105, 167-172.



Comparison of heavy metals adsorption in natural and ammended soils

Boeykens, S.^{1*}; Caracciolo, N.¹; Vázquez, C.^{1,2}

1. Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. P. Colón 850 (C1063ACU). Buenos Aires, Argentina.
2. Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. Gral Paz 1499 (B1650KNA) San Martín. Buenos Aires. Argentina.

*e-mail: e-mail: sboeyke@fi.uba.ar.

La acumulación de metales pesados en el suelo como resultado de actividades agrícolas e industriales puede suponer una grave amenaza para el medio ambiente [1]. La lixiviación de las sustancias se puede producir a través del suelo por percolación de sus soluciones en el agua de lluvia. Los iones metálicos generalmente se asocian con la materia orgánica en forma de hidróxidos, sulfuros o carbonatos por diferentes mecanismos como la formación de complejos. Los factores más importantes que afectan a estos procesos son el pH, el potencial redox y la concentración de materia orgánica en el suelo. Resulta de interés el estudio de los fenómenos de retención de metales pesados en suelos con la finalidad de evaluar el riesgo de contaminación de los acuíferos [2].

En este trabajo se estudió la retención de metales en muestras de suelos procedentes de la región pampeana y sus resultados se compararon con los obtenidos con muestras de los mismos suelos mezclados con compost de residuos alimenticios. Los suelos y el compost fueron previamente analizados utilizando LIBS (Emisión en Plasma Inducido por Ablación Láser) y EDXRF (Fluorescencia de Rayos X Dispersiva en Energías). Se realizaron ensayos en batch, en diferentes condiciones, para obtener las curvas cinéticas y de adsorción. Las concentraciones elementales de las soluciones obtenidas se determinaron por TXRF (Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total).

Esta región muestra una alta actividad industrial que incluye curtiembres e industrias metalúrgicas. El cromo, como Cr (VI) y Cr (III), fue elegido como un metal pesado representativo para estudiar la capacidad de adsorción o retención de estos suelos y enmiendas.

Se presentan las vinculaciones encontradas entre los elementos compositivos del suelo y del compost y los parámetros de adsorción de los iones estudiados. Esta investigación es un aporte interesante para elaborar una forma de estimar el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas sobre la base de información cuantitativa elemental del suelo, dado que la metodología puede extenderse a otros tipos de suelos e iones. También se discuten las ventajas/desventajas de la mezcla con compost.

Referencias

- [1] Alloway, B. *Heavy Metals in Soils-Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. 2013. 3rd Ed. Springer.
- [2] Wang, C.; Li, W.; Yang, Z.; Chen, Y.; Shao, W.; Ji, J. *Sci. Rep.* 5, 12735.

Sistema Flow-Batch para la determinación simultánea de fenoles, flavonoides y actividad antioxidante en extractos de propóleos comerciales empleando sonoquímica

Krepper, G.^{1*}; Fueyo F.²; Fuentes F.²; Santos R.²; Centurión, M.E.¹; Di Nezio, M.S.¹; Pistonesi M.¹

1. Dpto. de Química-INQUISUR, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
2. Dpto. de Ingeniería Eléctrica y de Computadoras-IIIIE, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

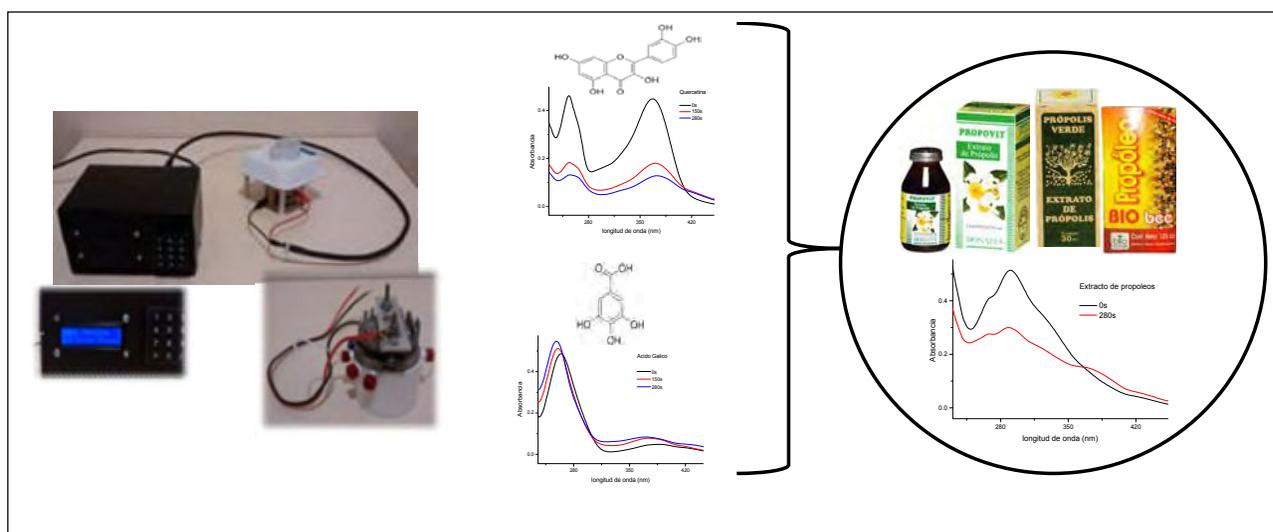
* gkrepper@hotmail.com

Los compuestos fenólicos presentes en propóleos le confieren propiedades antioxidantes. Dentro de estos compuestos se destacan ácidos fenólicos y flavonoides [1]. En este trabajo, se determina el contenido de los mismos y se evalúa la actividad antioxidante en extractos de propóleos comerciales. Para ello, empleando espectrometría de absorción molecular, se estudia el comportamiento de los compuestos fenólicos representativos de esta matriz (ácido gálico y quercetina) al ser sometidos a un tratamiento con ultrasonido.

Estos estudios se realizan en un instrumento portátil de bajo costo con cierto grado de automatización, diseñado y desarrollado en el laboratorio. Este prototipo está constituido por una cámara Flow-Batch que incluye el piezoeléctrico responsable de la generación de las ondas de ultrasonido con un equipo de control basado en un microcontrolador de la familia Atmel para el muestreo de las señales, su acondicionamiento y control de los actuadores asociados. La utilización de un sistema de cómputo permite configurar al sistema de acuerdo a los requerimientos propios de la matriz bajo estudio. En el caso particular de este trabajo, se optimizaron las frecuencias y potencias de ultrasonido más apropiadas, obteniéndose como valores óptimos una frecuencia de 1449Khz y una densidad de potencia de $0,303 \text{ Wml}^{-1}$. Las soluciones de ácido gálico, quercetina y las mezclas preparadas en etanol al 50% (v/v), son sometidas a este tratamiento de ultrasonido durante 280 segundos. Durante este período se registran los espectros de absorción molecular entre 230 a 450 nm, cada treinta segundos. Paralelamente se realiza la determinación simultánea del contenido de ácido gálico y quercetina, y los valores de la actividad antioxidante. Se emplearon modelos quimiométricos multivariados utilizando los espectros de absorción molecular. El método desarrollado permite determinar el contenido de fenoles, flavonoides y actividad antioxidante de manera sencilla para ser empleado en laboratorios de control.

Referencias

- [1] Bedascarrabure E., Maldonado L., Fierro Morales W., Alvarez A. *Propóleos*. 2006, Ed. MAGNA.



Estudio comparativo sobre Bauxitas con fines industriales, a través de FRX WDS y EDS, utilizando diversas metodologías de preparación de muestras.

Rivera Rodriguez, .E.^{1*}; Pellerano, R.²; Marchevsky, E.³; Perino, E.³

1. CARBO SAN LUIS S.A. Parque Industrial Sur calle 106 entre 6 y 8. San Luis.
2. Dpto. Química. FaCENa, UNNE - Conicet. Av Libertad 5400. Corrientes
3. INQUISAL-Área de Química Analítica, QQBF, UNSL, Chacabuco 917. San Luis

*e-mail: marianorod77@gmail.com

Se denomina bauxitas a un conjunto de minerales compuestos por óxidos hidratados de aluminio, los que representan el principal recurso natural de este metal. Las bauxitas calcinadas tienen una variedad de aplicaciones, siendo una de las más significativas su uso como áridos para materiales refractarios [1].

En cuanto a la caracterización química es de suma importancia conocer, lo más exactamente posible, las concentraciones de los elementos mayoritarios como el óxido de silicio y de aluminio (del 10 al 90 % en peso), pero también, es necesario saber la concentración de otros elementos minoritarios como el hierro, titanio, álcalis (entre el 0,1 y el 3 %), y algunos elementos trazas (menores a 0,1 %). La amplitud en el rango de concentraciones, la cantidad de analitos de interés y las complicaciones en la preparación de muestras, son sólo algunas de las razones por las cuales la FRX es la técnica adecuada para el análisis de bauxitas y otras materias primas en la industria refractaria. Sin embargo, existe un abanico de metodologías para el análisis mediante FRX con diversas ventajas y posibilidades [2].

En este trabajo se comparan distintas metodologías de preparación de muestras: polvo prensado, polvo en pequeñas cantidades compactados en soportes de ácido bórico y perlas fundidas, para una serie de bauxitas calcinadas; analizadas en dos equipos de FRX, con principios distintos de detección: uno dispersivo en longitud de onda y otro dispersivo en energía [3].

Se ha encontrado que los resultados no muestran diferencias significativas entre las distintas metodologías ni entre los equipos. No obstante, se puede apreciar que la metodología de soportes de polvos en ácido bórico permite una mayor sensibilidad que en las perlas, y sobre todo en los elementos minoritarios, permitiendo determinar éstos con mayor exactitud. El uso de esta metodología produce un menor impacto ecológico.

Referencias

- [1] Reed, J. S. *Introduction to the principles of ceramic processing*. 1988, John Wiley and Sons Inc.
- [2] Madsen, I. C.; Russell, J.; Finney, R.; Flann, C. A.; Malcolm, C. A.; Frost, T. and Wilson, B. W. (2005). *Journal of the American Ceramic Society, Volume 74, Issue 3, pages 619–624, 199*.
- [3] Perino, E.; Flores, I. P.; Marchevsky, E. y Roquet, M.B. (2013). *7º Congreso Argentino de Química Analítica. 01 al 04 de octubre de 2013. Mendoza. Argentina. P-A-39. Espectroscopia analítica. LR. P. 82*.



Estudios preliminares para la determinación de ciclopirox olamine con espectrofotometría de lente térmico

Soto, C^{*1,2}; Saavedra, R^{2,3}; Toral, M⁴; Nacaratte, F⁴; Poza C²

1. Departamento de Química Analítica e Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas. U. de Concepción. Concepción, Chile.
2. Center for Optics and Photonics, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
3. Laboratorio de Fenómenos Fototérmicos y Fotoacústica, Depto. de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Concepción. Casilla 160-C, Concepción, Chile
4. Laboratorio de Química Analítica Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

*e-mail: cesarsoto@udec.cl

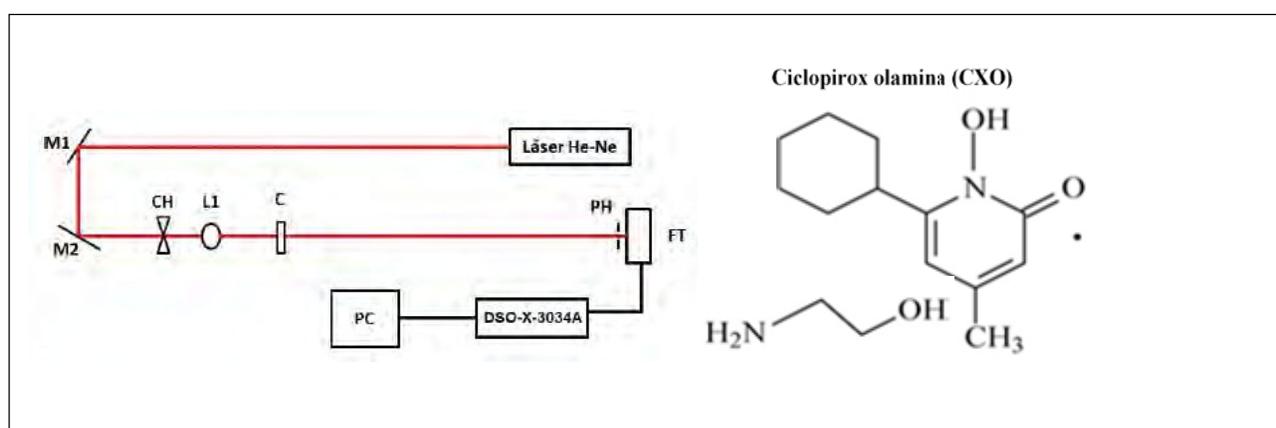
Los métodos cinéticos espectrofotométricos son ampliamente utilizados en la determinación de fármacos en varios tipos de matrices; en estos métodos se relaciona la velocidad de las reacciones y la amplitud de la señal espectrofotométrica con la concentración de analito [1]. La espectrometría de Lente Térmica (ELT) ha demostrado ser una técnica espectrofotométrica sensible efectiva indirecta utilizada en el campo de las ciencias aplicadas [2].

Ciclopirox olamina (CXO) es un fungicida sintético que inhibe el crecimiento de dermatofitos patógenos. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en los estudios preliminares para desarrollar un método cinético-ELT para la determinación de CXO oxidándolo con KMnO_4 (pH=13,2; 20°C). Las mediciones de ELT se realizaron con una configuración mono-haz en 632.8nm. El efecto de lente térmica (TL) fue generada por un láser de He-Ne (20 mW), $\omega_0=19\pm 1.4\mu\text{m}$, $z_0=1.96\text{mm}$, $f=75\text{mm}$ y la frecuencia de modulación=11Hz. Los rangos estudiados para las variables experimentales fueron: concentración de KMnO_4 2.0×10^{-4} - $2.4\times 10^{-3}\text{molL}^{-1}$, tiempo de reacción (t) 0-60min y concentración de Na_2SO_4 0-0,80 molL^{-1} . Los resultados preliminares fueron: $t=30\text{min}$, KMnO_4 $8\times 10^{-4}\text{molL}^{-1}$ y Na_2SO_4 0.6molL^{-1} . Con estas condiciones preliminares se obtuvo la siguiente curva de calibración: $Y=4.83\times 10^2X + 9.75\times 10^{-3}$, $r=0.998$. Los valores para LD y LC fueron $3.40\times 10^{-6}\text{molL}^{-1}$ y $1.13\times 10^{-5}\text{molL}^{-1}$, respectivamente. El desarrollo del método propuesto en este trabajo, reafirma la formación de una nueva e importante línea de investigación en química analítica en nuestro país.

Agradecimientos: Esta investigación tiene el respaldo financiero de: Proyectos FONDECYT 1130398 y CONICYT PFB-0824; beca doctoral CONICYT N°21120686.

Referencias

- [1] Hosny, M. (2014). *Asian Journal Pharmaceutical and Clinical Research*, 7,145-150.
- [2] Proskurnin, M. et al. (2015) *Journal of Analytical Chemistry*, 70, 249-276.



Desarrollo de un método cinético espectrofotométrico para la determinación de amorolfina

Soto, C.^{1,2*}; Poza, C.¹; Nacaratte, F.³; Toral, M.³

1. Departamento de Química Analítica e Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas. U. de Concepción. Concepción, Chile.
2. Center for Optics and Photonics, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
3. Laboratorio de Química Analítica Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

*e-mail: cesarsoto@udec.cl

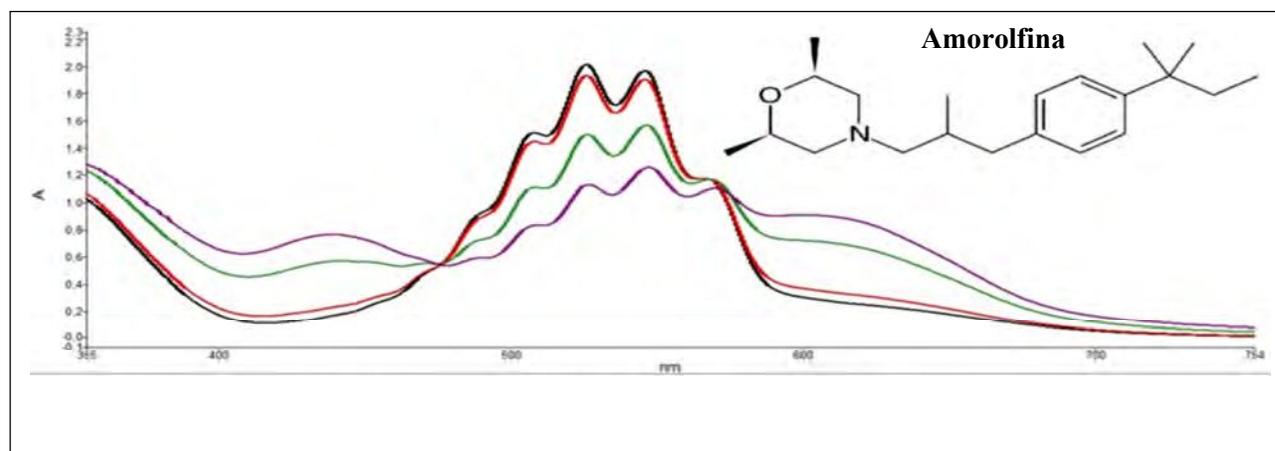
Amorolfina (AOF) es un fungicida de amplio espectro. Se han reportado la determinación cuantitativa de AOF en formulaciones farmacéuticas con HPLC[1], RP-HPLC[2] y espectrofotometría Uv-vis[3]. Por lo que es importante desarrollar métodos para su determinación en diferentes matrices. En este trabajo, se propone un método cinético-espectrofotométrico para la determinación de AOF, basado en su oxidación con KMnO_4 en medio básico. Para esta reacción se realizaron estudios preliminares, usando los siguientes rangos de variables de reacción: Concentración de KMnO_4 (c_{KMnO_4}) 5×10^{-4} - 1×10^{-2} mol/L, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 0-0,7 mol/L, c_{NaOH} 4×10^{-4} -0,18 mol/L, c_{AOF} $4,5 \times 10^{-6}$ - $1,8 \times 10^{-4}$ mol/L, T° 25-80°C y tiempo de reacción (t) 0-60 min. La longitud de onda analítica fue 610 nm. La reacción se desarrolla adecuadamente con $t=30$ min y c_{AOF} $2,25 \times 10^{-5}$ mol/L. Las demás variables se usaron en un diseño factorial 2^4 para establecer sus interacciones. Los resultados demostraron que la T° y la c_{NaOH} favorecen la reacción, y como valores para las otras variables: $c_{\text{KMnO}_4}=9 \times 10^{-4}$ mol/L y $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=0,2$ mol/L. Por lo que la c_{NaOH} y la T° son empleadas en un diseño central circunscrito compuesto, considerando $t=30$ min, c_{AOF} $2,25 \times 10^{-5}$ mol/L, $c_{\text{KMnO}_4}=9 \times 10^{-4}$ mol/L y $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=0,2$ mol/L. Los valores óptimos obtenidos fueron: $c_{\text{NaOH}}=0,26$ mol/L y $T^\circ > 80^\circ\text{C}$, debido a que con $T^\circ=50^\circ\text{C}$ la reacción se desarrolla adecuadamente este valor fue seleccionado. Por lo tanto las condiciones experimentales a usar fueron: $c_{\text{KMnO}_4}=9 \times 10^{-4}$ mol/L, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=0,2$ mol/L, $c_{\text{NaOH}}=0,34$ mol/L, $T^\circ=50^\circ\text{C}$ y $t=30$ min. Esto se aplicó en determinar la relación [AOF: KMnO_4], utilizando el método de los log límites obteniendo, 1:1. Manteniendo condiciones de pseudo-primer orden, ($c_{\text{KMnO}_4} > c_{\text{AOF}}$), se determinó la ley de velocidad (LV) considerando $V=k'[\text{AOF}]^n$, (con k' =constante de velocidad y n =orden de la reacción), graficando $\text{Log}(\Delta A/\Delta t)/\text{Log}[\text{AOF}]$ y obteniéndose $V=0,0228 \text{ s}^{-1}[\text{AOF}]^{0,4}$. El método de tiempo fijo con $t=30$ min fue seleccionado para la cuantificación de AOF. Se obtuvo $\text{LD}=7,25 \times 10^{-7}$ mol/L y $\text{LC}=1,86 \times 10^{-5}$ mol/L. Actualmente se está trabajando en la validación del método y su aplicación en muestras farmacéuticas.

Referencias

- [1] Yuan G. et al. (2012). *Journal Pharmaceutical Sciences*, 25, (2), , 389-394.
- [2] Anupama B. et al. (2011). *Journal of Pharmaceutical and Health Sciences*, 1(2):83-85.
- [3] Aparna A. et al. (2011). *Oriental Journal of Chemistry*, 26 (3):1207-120

Agradecimientos

Esta investigación cuenta con el respaldo financiero de: Proyectos FONDECYT 1130398 y CONICYT PFB-0824; beca doctoral CONICYT N°21120686.



Discriminación geoquímica de yacimientos pegmatíticos mediante FRX y DRX, sobre feldespatos potásicos

Merlo, M.^{1*}; Roquet, M. B.¹; Martínez A.¹; González J.²; Perino E.³

1. Dpto. de Geología, FCFMyN, Proy. CyT 3-1212 UNSL, Ejército de los Andes 950
2. INTEQUI, Universidad Nacional de San Luis-CONICET, C.C. 290
3. INQUISAL, Área de Química Analítica, FQBF, Proy. CyT 3-1212 UNSL Chacabuco 918

*e-mail: matimem@gmail.com; perinoernesto@gmail.com

Se han estudiado los yacimientos pegmatíticos Piedras Bayas y Los Pumas situados en la provincia de San Luis, Argentina, mediante estudios de FRX y DRX sobre feldespatos potásicos. El objetivo analítico reside en determinar de modo sencillo, rápido y en pequeñas cantidades de muestra, los elementos que permiten revelar el grado de evolución de las pegmatitas, en el marco de la clasificación actual [1], y el nivel de ordenamiento estructural de los feldespatos potásicos.

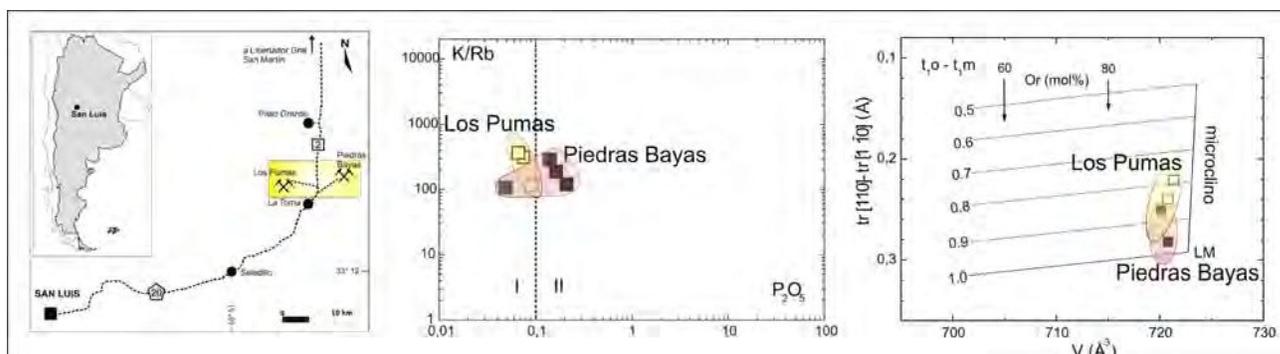
La metodología utilizada en FRX [2,3], mediante el uso de un espectrómetro Philips PW 1400, consistió en molar los microclinos, limpios de inclusiones y contaminantes, hasta malla 200 μ . Se montaron y compactaron 150 mg del polvo en una pastilla soporte de ácido bórico. Se compararon contra curva de calibrado realizada con patones internacionales e internos, preparados del mismo modo. Se obtuvo la concentración de K, Rb, Sr, Cs; Ba, Ga y P, que luego se discriminaron en diferentes diagramas [2]. Los difractogramas fueron obtenidos con un equipo Rigaku D-MAX III C, logrando mediante ellos conocer el orden estructural de los microclinos.

Ambas pegmatitas fueron clasificadas como pertenecientes a la familia petrogenética LCT, clase Elementos Raros (ELR), Subclase Elementos Raros-Li de tipo estéril o pobremente mineralizadas con transición a tipo berilo[4]; tendiendo la pegmatita Piedras Bayas a una mayor evolución que la de Los Pumas. El ordenamiento estructural de los feldespatos potásicos de ambas pegmatitas corresponde a un alto grado, característico de un estado de máxima simetría triclinica (microclino) [4]. Se destaca una leve tendencia de la pegmatita Piedras Bayas a un mayor grado de ordenamiento que la pegmatita Los Pumas, coincidente con la mayor tendencia de evolución.

Se destaca la importancia de la metodología y técnica analítica aplicada por los correctos resultados logrados, los que han sido corroborados por la Geología y por otras investigaciones de diferentes autores en yacimientos de la zona.

Referencias

- [1] Černý, P. y Ercit, T. S., 2005. *Canadian Mineralogist*, 43: 2005-2026.
- [2] Galliski, M. A., Perino, E., Gásquez, J., Márquez Zavalía, M. F. y Olsina, R., 1997. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 52: 24-32.
- [3] Perino, E., *Tesis doctoral: Desarrollo de técnicas analíticas por FRX aplicadas a la prospección geoquímica de pegmatitas graníticas*. 1998, Universidad Nacional de San Luis, FQByF.
- [4] Merlo, M., *Tesis de licenciatura: Mineralogía, geoquímica y tipología de las pegmatitas Piedras Bayas y Los Pumas, grupo Paso Grande-La Toma, Distrito Conlara, San Luis, Argentina*. 2015, Universidad Nacional de San Luis, FCFMyN.



Elaboración y Caracterización de un Material de Referencia Certificado (CRM) para Análisis Elemental de constituyentes trazas

Faillace, M. S.; Spahn, J. G.

INFIQC, Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, 5000, Argentina - Ceprococor. Gobierno de la Provincia de Córdoba.

Los materiales de referencia certificados se utilizan en validaciones o estimación de incertidumbres en metodologías analíticas [1]. NIST elabora y comercializa el material de referencia 1643e. Este material es sintético y emula una agua superficial o de río. El uso de este tipo de materiales es una herramienta de gran importancia en laboratorios analíticos para el Análisis Elemental [2].

Por otro lado, estos materiales no existen para todo tipo de matrices y tampoco para todas las técnicas analíticas. En Argentina se agrega el factor de que no es sencillo importar este tipo de productos. Por ello, en CEPROCOCOR se propuso a elaborar un material de referencia con valores y matriz similar al CRM 1643e de NIST.

De este modo, siguiendo los lineamientos de la Guía ISO 34 [3] se realizaron mezclas de cantidades conocidas de soluciones patrones monoelementales certificadas de Inorganic Ventures con agua de grado reactivo Tipo I (milliQ) en condiciones controladas de temperatura y presión. Esta mezcla fue acidificada con ácido nítrico ultrapuro obtenido por destilación (subboiling). El material fue identificado como 1643c, conformado por 21 elementos en concentraciones de 1 a 500 µg/L y 3 elementos esenciales entre 2 y 8 µg/mL. Los elementos agregados fueron los siguientes: Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, Tl, V, y Zn. Este material fue remitido a cuatro laboratorios para determinaciones elementales por ICP-MS o AAS.

Los resultados nos permiten concluir que se pudo obtener un material de referencia con concentraciones e incertidumbres relativas equivalentes a las que posee el material 1643e de NIST. En este material se informan concentraciones para 24 elementos y se certificaron concentraciones para diez elementos.

Referencias

- [1] Quevauviller, P. (1999). *Reference materials: an inquiry into their use and prospects in Europe. TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18(2), p. 76-85
- [2] Kocherlakota, N. (2002). *A Statistical Approach to Reporting Uncertainty on Certified Values of Chemical Reference Materials for Trace Metal Analysis-The authors discuss an approach by a manufacturer of calibration. Spectroscopy-Eugene*, 17(9), p. 20-33
- [3] ISO 34 *General requirements for the competence of reference material producers*, 2009.

Importancia geoquímica de la materia orgánica para inferencias paleoedafoclimáticas en la sedimentación loésica

Strasser E¹, Tello J², Escudero, L.³, Perino E.^{3*}

9. FCFMN, UNSL. Ejército de los Andes 950. San Luis
10. INQUISAL-Área de Química Física, FQBF, UNSL, Chacabuco 917. San Luis.
11. INQUISAL-Área de Química Analítica, FQBF, UNSL, Chacabuco 917. San Luis

*e-mail: perinoernesto@gmail.com

La determinación de materia orgánica vinculada al índice de alteración química en perfiles columnares de sedimentación loésica permite visualizar e inferir la variabilidad de la intensidad de los procesos de meteorización y pedogénesis en profundidad e identificar niveles paleoedáficos, como así también, condiciones paleoclimáticas.

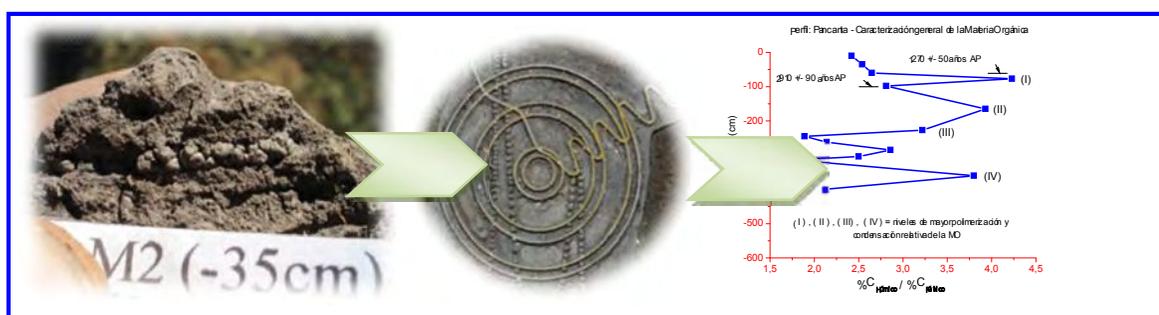
Se analiza geoquímicamente un nivel paleoedáfico de un perfil columnar representativo de la sedimentación loésica en pampas de altura de la sierra de San Luis. El paleosuelo de referencia está acotado temporalmente entre 1270 +/- 50 y 2910 +/- 90 años ¹⁴C AP. [1], y a una profundidad aproximada de: -50cm a -100cm. Texturalmente está constituido por material parental loésico de clase textural franco limosa, considerando como arcilla textural el material (< 4µm). El análisis químico elemental se realizó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda (FRX-WDS). Las determinaciones se efectúan sobre 150 mg de muestra sólida pulverizada, soportada en pastillas de ácido bórico y su posterior compactación [1,2]. Se comparan contra curva de calibrado de patrones certificados de referencia internacional e internos. El sodio se determinó por espectrometría de emisión atómica. La extracción y caracterización general de la materia orgánica humificada, se realizó utilizando como extractante de los compuestos húmicos el pirofosfato de sodio (Na₄P₂O₇) 0,1 N (centrifugado a 2500 r.p.m. y precipitado con CLH 1:2)[3].

Los resultados obtenidos para el Nivel Paleoedáfico son los siguientes: C_(oxidable): 1,2 %; 0,7%; promedio 0,86; relación C_(AH)/C_(AF): 2,8; 4,2; promedio 3,5; índice de alteración química (CIA): 66%; 67%. Para el Horizonte superficial (-10cm): C_(oxidable): 3,5 %; Relación C_(AH)/C_(AF): 2,4. Índice de alteración química (CIA): 63.

Se concluye que desde aproximadamente 1270 +/- 50 años ¹⁴C AP, las condiciones edafoclimáticas generalizadas para este sitio, fueron relativamente disminuyendo hasta las condiciones actuales.

Referencias

- [1] Perino E.; J. Gásquez, L. Martínez, E. Marchevsky Y R. Olsina. (1994). *Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X. Vol. VIII, pp 107-112.*
[2] D'angelo J., E. Strasser, E. Marchevskyy E. Perino. (2002). *Chemia Analytyczna Warsaw, Vol. 47, 913-924.* Editor Warsaw University, Faculty of Chemistry Pasteura Warszawa, Poland.
[3] Carreira, D. A., "Cuantificación de la Materia Orgánica del suelo. Método de Walkley & Black". Jornadas de actualización: *Gestión de la calidad en los laboratorios de análisis de suelos agropecuarios.* 2011.



Nuevas aproximaciones para la estimación de factores de corrección inter elemento en Fluorescencia de Rayos X

Iñón, F A^{*}; Grassi, D A

Jenck S. A., Alvarez Thomas 228, CABA.

*e-mail: fernando.iñon@jenck.com

En análisis multielemental por técnicas como ICP-OES o FRX, es frecuente encontrar interferencias espectrales directas. Este tipo de interferencia deriva del solapamiento de la línea analítica del elemento target con alguna línea secundaria de otro elemento presente en la muestra.

Una de las herramientas más utilizadas para corregir esta interferencia es la denominada Corrección Inter Elemento (IEC) [1]. Para implementar esta corrección se debe disponer de una muestra con matriz semejante a las muestras incógnita, que contenga cantidades adecuadas del interferente pero que esté completamente libre del analito. Con ella se procede a la medición de un factor de corrección interferente – analito.

El procedimiento es sencillo en técnicas como ICP-OES, ya que se pueden preparar los estándares a partir de las soluciones stock. Sin embargo en el caso de la fluorescencia de Rayos X, disponer del estándar necesario para el cálculo del factor inter elemento puede no ser tan fácil.

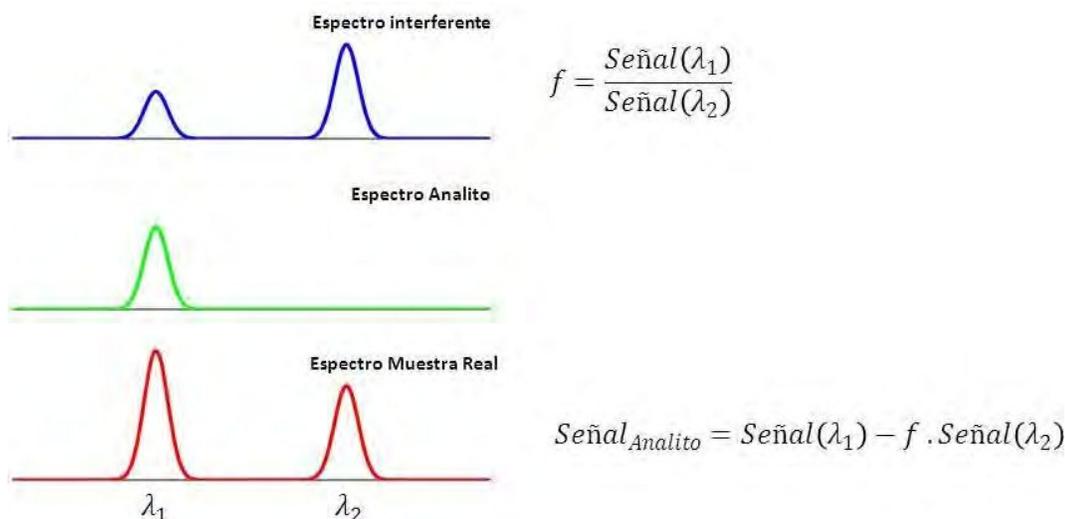
En la prospección de petróleo, se requiere el análisis geoquímico de una gran cantidad elementos en una gran cantidad de muestras, con lo que la posibilidad de superposición directa no es baja. En esta aplicación se determinan 27 elementos simultáneamente en muestras geológicas preparadas por prensada directa a 40 Ton, encontrándose los siguientes casos de interferencias: rubidio ($K\beta$) sobre itrio ($K\alpha$), la de titanio ($K\beta$) sobre vanadio ($K\alpha$) y la de estroncio ($K\beta$) sobre zirconio ($K\alpha$).

En este trabajo se presentan 2 aproximaciones numéricas para el cálculo de la corrección interelemento [2]. La implementación se llevó a cabo utilizando un set de materiales de referencia certificados de muestras geológicas provenientes del U.S. Geological Survey.

Ambas aproximaciones permiten el cálculo de los factores de corrección para los elementos interferidos utilizando materiales de referencia con presencia de analito. La performance obtenida es adecuada para permitir en análisis cuantitativo de los elementos interferidos.

Referencias

- [1] Beckhoff, B. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. 2007, Springer
[2] Draper, N. *Applied Regression Analysis, 3rd Edition*. 1998, Wiley.



Análisis multielemental de no metales y semimetales mediante ICP-MS de aceites de oliva tratados con hidróxido de tetrabutylamonio

Ruiz-Díaz, J.D; Torres, S; Goyechea, R; Da Cruz, A; Gil, R.A*

Instituto de Química de San Luis (INQUISAL). Centro de Ciencia Técnica San Luis -Área de Química Analítica, Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis. San Luis, Argentina (5700).

*e-mail: jdrdiaz@yahoo.com

El contenido de elementos traza en aceites depende de varios factores: la tierra, medio ambiente, genotipo de las plantas, fertilizantes y/o pesticidas, contaminación en la elaboración.

La determinación de estos es un criterio importante para la calidad, en cuanto a su frescura, capacidad de almacenamiento y toxicidad. Los elementos no-metálicos y los semimetales son raramente determinados por ICP-MS. Se desarrolló un procedimiento simple de un solo paso para el análisis y la determinación de elementos a nivel de traza de aceites vegetales después de un tratamiento ultrasónico con hidróxido de tetrabutylamonio (TBAH) por espectroscopia de masa acoplado inductivamente (ICP-MS).

La introducción de la muestra previamente diluida pasa a través de un nebulizador microcéntrico y una cámara de nebulización ciclónica refrigerado como sistema de introducción de muestras, con buena exactitud y adecuada precisión. Se usaron pequeñas cantidades de TBAH, lo que resulta en alta sensibilidad para el Pb, Sb, As, Cl, Br, I, Se, Ge, Ga, Sn y Bi. Adicionalmente, se evitan efectos indeseables debido a la carga orgánica en el plasma, tales como depósito de carbono y la inestabilidad.

Se realizó una calibración externa contra una solución acuosa estándar sin TBAH, usado para la cuantificación de varios elementos. Sin embargo una calibración externa con TBAH permitió la determinación de todos los elementos con una buena precisión.

Se compararon los resultados obtenidos con un digestor de microondas, el cual fue mejorado por regresión lineal. El método propuesto es preciso, exacto, y más económico en comparación con la digestión ácida y permite un gran procesamiento de muestras.

Referencias

- [1] S. Carter, A.S. Fisher, M.W. Hinds, S. Lancaster, and J. Marshall, *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 1814 (2013).
- [2] E.H. Evans, M. Horstwood, J. Pisonero, and C.M.M. Smith, *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 779 (2013).
- [3] O.T. Butler, W.R.L. Cairns, J.M. Cook, and C.M. Davidson, *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 17 (2014).
- [4] E.H. Evans, J. Pisonero, C.M.M. Smith, and R.N. Taylor, *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 773 (2014).



Caracterización geoquímica y mineralógica por FRX-WDS de suelos en parcelas bajo cultivo vitícola.

Strasser, E¹; Tello, J²; González, S³; Perino, E^{3*}

1. F CFM y N, UNSL. Chacabuco 917. 5700 - San Luis. Argentina.
2. INQUISAL-Área de Química Física, FQBF, UNSL, Chacabuco 917. 5700 - San Luis. Argentina.
3. INQUISAL, Área de Química Analítica, FQ BF, UNSL. Chacabuco 917. 5700 - San Luis. Argentina.

*e-mail: eperino@unsl.edu.ar

La tipicidad del vino depende en gran medida del sustrato geodafológico; el nivel de calidad dentro de cada tipo se halla especialmente ligado a las condiciones edafoclimáticas, sintetizadas por el balance hídrico de la zona. Se trabajó sobre veintitrés muestras representativas de dos localidades (Nonogasta y Famatina) productoras vitícolas en la provincia de La Rioja, Argentina. Se investigó sobre la presencia y concentración de algunos oligoelementos en la secuencia: suelo – planta –y mejora en la productividad del fruto.

Se trabajó para las determinaciones de los elementos mayoritarios y trazas por FRX-WDS, por las bondades de la técnica. Se utilizó la metodología para la preparación de muestras que requiere de pequeñas cantidades (150 mg) de material en polvo soportado en pastillas de ácido bórico. Ésta presenta la ventaja, sobre todo, poder trabajar sobre las cenizas obtenidas por calcinación de las partes aéreas y raíces de las vides. Mediante estos análisis se logran determinar el Índice de Alteración Química (CIA), elementos mayoritarios y trazas y la mineralogía normativa[1]. A través de la comparación de estos parámetros se logra inferir la intensidad de los procesos de meteorización y pedogénesis de los distintos sitios estudiados.

Los resultados obtenidos para el CIA son del 70% para Famatina y el 59% para Nonogasta. Esto puede indicar que los procesos de meteorización son mayores que en Nonogasta, lo que se ve también reflejado por los mayores contenidos de alúmina y óxidos de hierro mediante la mineralogía normativa. Cabe hacer la salvedad que los mayores valores del CIA en Famatina pueden deberse al aporte de material arcilloso procedente de la zona cordillerana y no ser el resultado de mayores procesos de meteorización. Se puede concluir que cualquiera de estos dos motivos resultarían ser favorables para un incremento productivo en este sitio.

Referencias

[1] Strasser E, Tesis Doctoral. *Aspectos biogeoquímicos y fitolíticos aplicados a la correlación estratigráfica del Pleistoceno tardío-Holoceno en la provincia de San Luis*. 2014, UNSL, FQByF.



Determinación de Cafeína en suplementos dietarios mediante análisis por inyección en flujo con detección fluorescente

Alesso, M.¹; Fernández, L.P.^{1,2*}

1. Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-CONICET), Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera 5700 San Luis, Argentina.
2. Area de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina.

*e-mail: lfernand@unsl.edu.ar

La Cafeína (CF) es un alcaloide perteneciente a la familia de las metilxantinas. Es el compuesto con actividad farmacológica más consumido en el mundo [1]. Entre sus numerosos efectos fisiológicos puede mencionarse la estimulación de Sistema Nervioso Central, músculo cardíaco, sistema respiratorio y aumento de la diuresis [2,5]. Se presenta naturalmente en variedad de formas. En la industria se emplea en medicamentos prescritos, diuréticos y analgésicos. Más recientemente se ha agregado también a bebidas alcohólicas. El efecto fisiológico depende de la ingesta. El consumo agudo o crónico de cafeína puede dar lugar a una amplia variedad de efectos adversos, intoxicaciones e incluso la muerte.

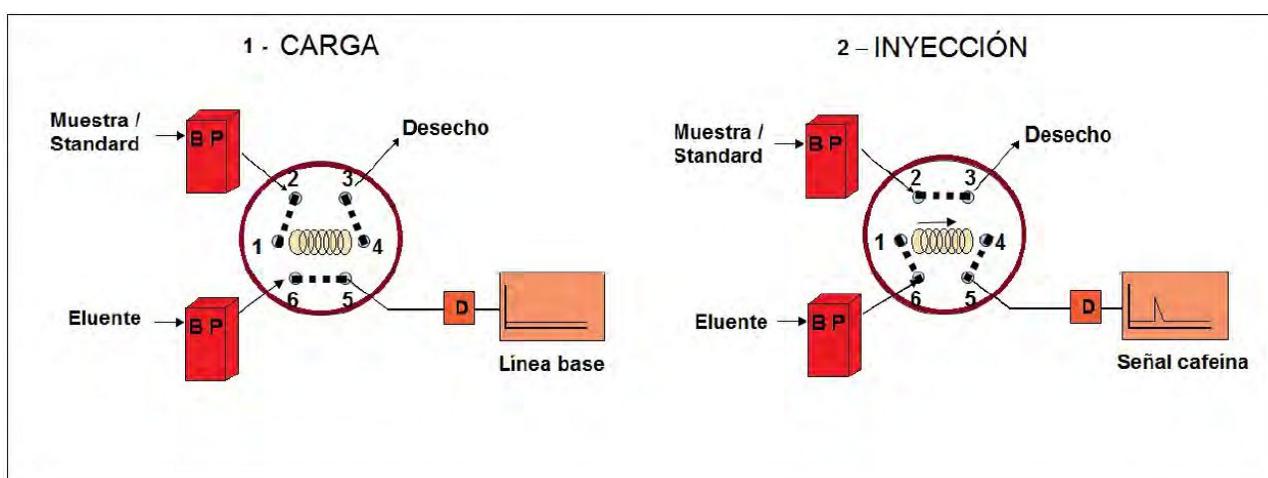
En el presente trabajo, se propone una nueva metodología para la determinación indirecta de CF mediante la atenuación que genera en la señal fluorescente de la molécula de seroalbumina bovina (efecto quenching). El procedimiento fue adaptado para análisis por inyección en flujo (FIA), reduciendo los errores inherentes al operador, así también como una mayor velocidad de muestreo (60 muestras por hora). Como fase móvil se empleó el buffer fosfato a pH 6.9.

Se estudiaron los parámetros experimentales que influyen en la determinación. Trabajando en las condiciones óptimas, se logró un límite de detección de $2.004 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. La calibración de la nueva metodología mostró linealidad desde $6.8 \cdot 10^{-6}$ a $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CF (SD = 0,0668).

La metodología desarrollada fue aplicada a la cuantificación de CF en bebidas energizantes, suplementos dietarios e infusiones adelgazantes, empleando una técnica instrumental sencilla y de relativo bajo costo como lo es la fluorescencia molecular.

Referencias

- [1] Spiller, G.A. Caffeine (1998). CRC Press LLC: Boca Ratón.
- [2] Crocq, M.A. (2003) Alcohol, nicotine, caffeine, and mental disorders. *Dialogues ClinNeurosci*, 5:175–185.
- [3] Taylor & Francis Group. (2007) Caffeine and activation theory. *Effects on Health and Behavior*. CRC Press. London. New York.
- [4] Davis JM, Zhao Z. (2003) Central Nervous System Effects of caffeine and adenosine on fatigue. *American Journal of Physiology*. Vol. 284 no. 2, R399-R404.
- [5] Barry R, Clarke AR. (2008) Timing on caffeine's impact on autonomic and central nervous system measures. *Biological Psychology*. El Savier. Vol 77, Issue 3, Pages 304-316.



Quantificação de fécula de mandioca na farinha de trigo

Maia, M. S.; Almeida, V. E.; Costa, G.B., Diniz, P. H.G. D., Vêras, G;

Laboratório de Química Analítica e Quimiometria, Universidade Estadual da Paraíba, Rua das Baraúnas, 351, Bairro Universitário, Campina Grande – PB, Brasil.

*e-mail: martinamaia@hotmail.com

A farinha de trigo é a principal matéria-prima nas formulações da indústria de panificação tendo preço controlado no mercado internacional por ser produto de commodity. O Brasil tem perspectiva de substituição parcial da mesma por outros tipos de farinha economicamente viáveis, sem redução da qualidade dos produtos. A fécula de mandioca surge como alternativa para indústria, sendo abordada em pesquisas de órgãos oficiais e revistas especializadas na área de alimentos [1]. Inexistem métodos oficiais para detecção e quantificação da mistura entre farinha de trigo e fécula de mandioca que auxilie órgãos governamentais e indústrias na fiscalização e monitoramento de qualidade. Assim, desenvolveu-se um método espectrométrico na região do infravermelho próximo (NIR) utilizando PLS para predição da mistura. Obteve-se 148 amostras de misturas na faixa de 7 a 30% m/m. Seus espectros em triplicata, faixa de 1112 a 2489 nm, foram registrados em espectrofotômetro PerkinElmer modelo Lambda 750. Os tratamentos quimiométricos foram desenvolvidos em Matlab versão 7.9. As amostras foram particionadas em conjunto de calibração/validação (128) e de predição (20) por Algoritmo Kennard-Stones [2]. Testou-se para construção dos modelos PLS, com validação cruzada completa, os espectros brutos e derivada com janela de 21 pontos, (SNV) e (MSC) como pré-processamentos nos espectros completos, particionados em 30 intervalos iPLS e 30 intervalos utilizando algoritmo das projeções sucessivas como método de escolha das regiões ótimas (iSPA-PLS). O modelo escolhido foi iSPA-PLS com 15 intervalos, pré-processamento por derivada com janela de 21 pontos e cinco variáveis latentes e R^2 do erro médio de validação cruzada (RMSECV) de 0,20% e R^2 de 0,9393 para calibração. As amostras de predição tiveram R^2 de 0,9737, R^2 do erro médio (RMSEP) de 0,14% com erro relativo de 8,62%, não apresentando bias significativo (0,015%). O estudo alcançou com metodologia simples e de baixo custo resultados satisfatórios para predição da mistura.

Referencias

- [1] Almeida, M. L., Santos, A. A. O., Silva, I. C. V., Leite, M. L. C., Santos, J. P. A., Marcellini, P. S. (2011). *Desenvolvimento de bolos de chocolate a partir da incorporação de produtos da mandioca na farinha de trigo*. Scientia Plena, 7, 1-6.
- [2] Kennard, R.W., Stone, L.A. (1969). *Computer Aided Design of Experiments*. Technometrics, 11, 137-148. CrossRef CAS Search PubMed



Desenvolvimento de modelos de regressão multivariada para a quantificação de CMP no leite

Lenardon, L.^{1*}; Ferrão, M. F.^{2,3}; Bergold, A. M.¹

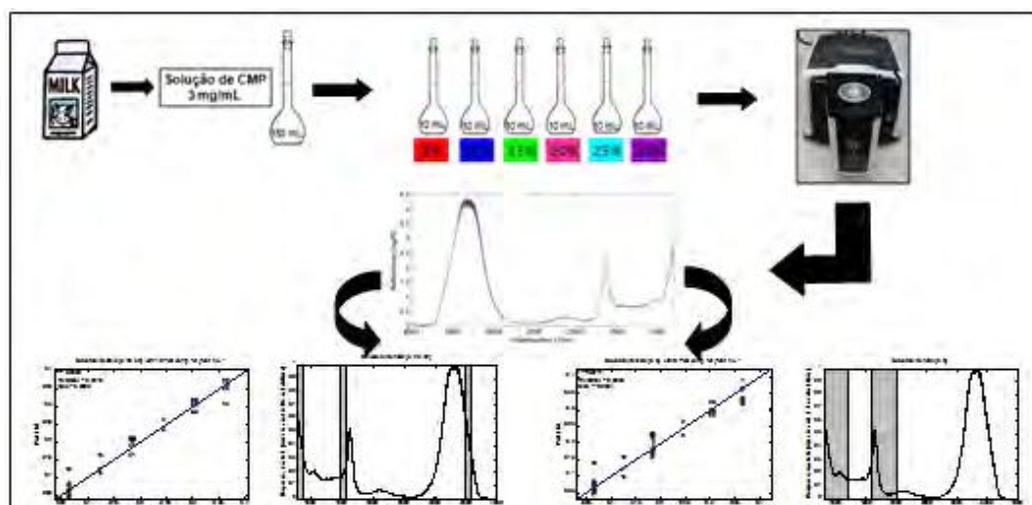
1. Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CEP 90610-000, Porto Alegre, RS, Brasil
2. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanálítica(INCT–Bioanálítica), CEP 13084-971, Campinas – SP, Brasil
3. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil

*e-mail: layane.farmacia@hotmail.com

A adulteração de leite por adição de soro de queijo é uma das fraudes mais economicamente atrativas. O soro do queijo é um subproduto de baixo custo da indústria queijeira, resultante da fração aquosa do leite separado da caseína durante a produção dos queijos. Para a detecção deste tipo de fraude, o método oficial brasileiro é a determinação do índice de caseinomacropeptídeo (CMP), uma porção de molécula de κ -caseína solúvel no soro, que pode ser empregado como um marcador da adulteração no leite¹. Uma vez que a quantidade de CMP no soro, oriundo da adição de soro, é proporcional à quantidade de κ -caseína, é possível detectar fraude no leite a partir da quantificação do CMP na amostra. Neste trabalho foi desenvolvido um método analítico capaz de quantificar o peptídeo marcador da adulteração (CMP) no leite através da espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e regressão multivariada. Foram preparados 18 amostras de leite fortificadas com CMP de acordo com os valores calculados para concentração: 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 35%, em triplicata. Os espectros de FTIR foram obtidos Agilent Cary 630 FTIR. Todas as amostras foram analisadas em duplicada, na faixa de 4000-800 cm^{-1} a temperatura ambiente. O software utilizado para estes estudos foi Matlab 8.1 e o pacote iToolbox. Como pré-tratamento os espectros foram alisados e normalizados. Foi utilizado para seleção de variáveis mínimos quadrados parciais por sinergismo de intervalos (siPLS). Os melhores modelos de regressão foram s2i8 (combinação entre 2 intervalos de 8 intervalos, dados centrados na média) e s3i32 (combinação entre 3 intervalos de 32 intervalos) apresentando RMSECV de 0,0255 e 0,0213 e R^2 de 0,9717 e 0,9805 e RMSEC 0,0068 e 0,0026 e RMSEP 0,0513 e 0,0505 respectivamente. Portanto, a espectroscopia FTIR associada à regressão multivariada constitui uma metodologia promissora para a quantificação de CMP no leite.

Referência

- [1] BRASIL, M. A. P. A. (2006) *Instrução Normativa N°69, de 13 de dezembro de 2006- Institui critério da qualidade do leite in natura, concentrado e em pó, reconstituídos, com base no método analítico oficial físico-químico denominado "índice de CMP", de que trata Instrução normativa n°68, de 12 de dezembro de 2006. Diário Oficial da União, Brasília, 15 de dezembro de 2006.*



Determination of macro minerals in marine macroalgae by direct analysis using energy dispersive X-ray fluorescence

Brito, G. B.^{1*}; Souza, M. V. S.¹; Costa, F. N.²; Teixeira, L. S. G.¹; Korn, M. G. A.¹

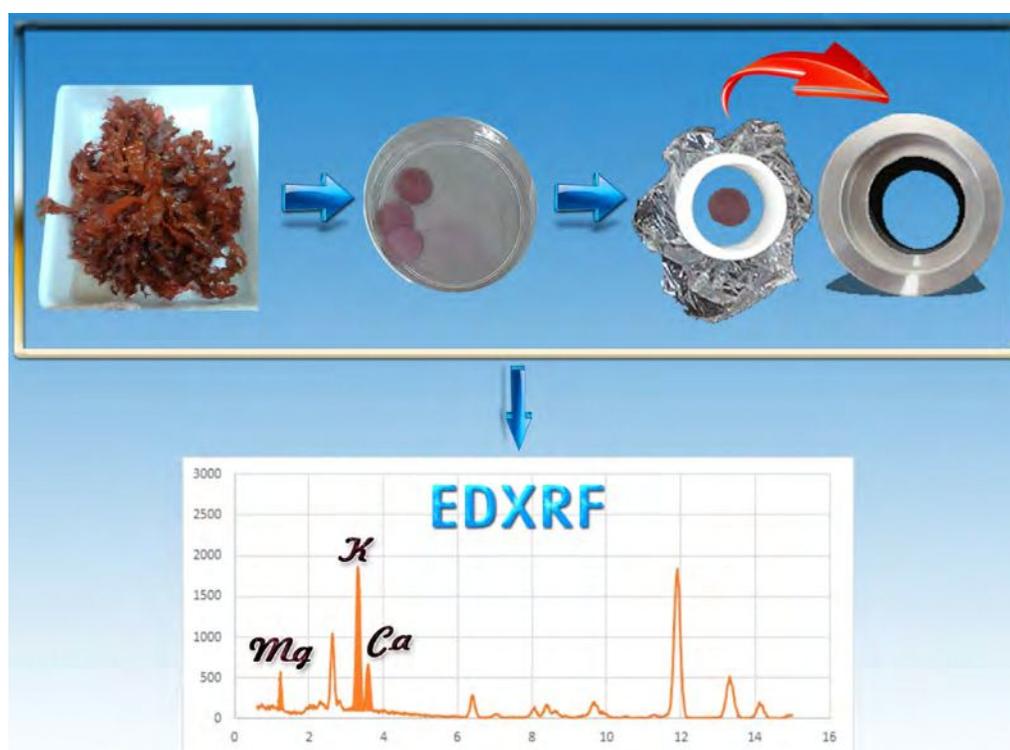
1. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Rua Barão de Jeremoabo, s/n, Ondina, Salvador-BA, Brasil, CEP 40170-115.
2. Instituto de Química, Universidade de Campinas. Rua José de Castro, s/n - Cidade Universitária, Campinas- SP, Brasil. CEP 13083-970.

*e-mail: gbboto@yahoo.com.br

Marine macroalgae are good environmental monitors and important sources in human nutrition [1]. The determination of macromineral composition of macroalgae is relevant taking into account their relevant applications and potential consequences. Investigations have been conducted in this area but there are few methods focused on the direct determination of chemical elements. The objective of this work was to develop a method for direct analysis of macroalgae for the determination of Na, K, Ca, Mg and P by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). For this purpose, macroalgae samples were subjected to washing, freezing, lyophilization, milling and sieving (100 micron). For determination by EDXRF, 150 mg of sample was pressed to form pellets of 13 mm diameter. To verify the accuracy, samples were digested in a microwave oven for determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and seven certified reference materials were also used. The calibration was carried out using 15 samples with reference values obtained by ICP-OES. Sodium and phosphorus showed high dispersion of the calibration data but good results were obtained for Ca, K and Mg. The coefficients of determination (R^2) from calibration curves, precision (%), limit of quantification (mg kg^{-1}) and recovery (%) were: Ca (0.9233, 2.07, 109.5 and 85.0 to 89.3), K (0.9964, 3.82, 207.0 and 126.6 to 129.6) and Mg (0.9432, 4.07, 195.6 and 92.7 to 115.4). The method was applied in the determination of Ca, K and Mg in macroalgae samples collected in Penha Beach, Itaparica Island, Bahia, Brazil, from April to November 2014.

References

- [1] Johnson, R. K.; Wiederholm, T; Rosenberg, D. M. Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates. 1993, New York: Chapman & Hall, 40-158.



Determinación de metales preciosos en catalizadores por Fluorescencia de Rayos X dispersiva en energía

Iñón, F. A.^{1*}; Gilliard, B.²; Grassi, D. A.¹

1. Jenck S. A., Alvarez Thomas 228, CABA.
2. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – FIQ-UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina - 3000.

*e-mail: fernando.iñon@jenck.com

La catálisis en fase heterogénea es un proceso muy importante y ampliamente utilizado en industrias como la química, petroquímica, farmoquímica, fertilizantes, automotriz y alimentaria. Esta clase de catalizadores está compuesta generalmente por metales nobles inmovilizados en variados soportes sólidos.

El análisis de los metales preciosos en estos materiales es de vital importancia, debido fundamentalmente a dos factores. Por un lado la cantidad de metales en el sólido, así como su relación de concentraciones, son determinantes para el buen funcionamiento del catalizador. Por otro lado los metales nobles utilizados poseen un elevadísimo valor económico, por lo que usualmente su incorporación al material y posterior recuperación son seguidas mediante análisis químico.

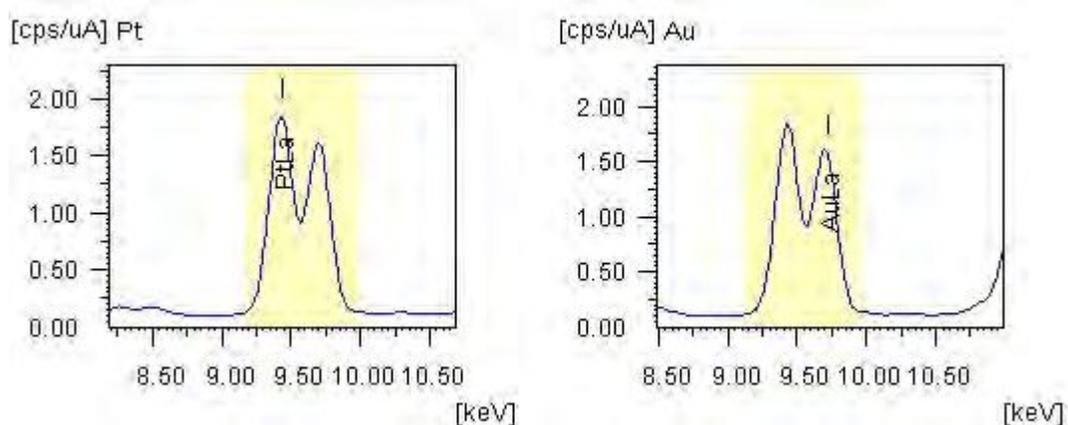
El análisis de los metales preciosos en estos materiales, suele llevarse a cabo disgregando completamente una porción de catalizador seguido de una determinación mediante técnicas de espectroscopia atómica como AAS o ICP. Este procedimiento convencional tiene la desventaja de ser destructivo y lento [1]. Técnicas como la fluorescencia de Rayos X, permitirían intrínsecamente evitar estas desventajas. Sin embargo, para una cuantificación exitosa mediante la estrategia de estándar externo se requiere disponer de materiales de referencia con matriz similar a las muestras, hecho que en la práctica es bastante difícil de conseguir.

En este trabajo se presenta la determinación de oro y platino en catalizadores utilizados para la conversión de glicerol en ácido glicérico. Los catalizadores utilizan como soporte sólido una resina de estireno – divinilbenceno aminada, la que actúa como resina de intercambio iónico para la fijación inicial de los metales. Como método de cuantificación se utiliza el algoritmo conocido con Parámetros Fundamentales (FP), en lugar del habitual estándar externo [2].

El método de cuantificación se aplicó a un set de muestras construidas sintéticamente, logrando una excelente concordancia entre las concentraciones teóricas y las halladas.

Referencias

- [1] Broekaert, J. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. 2002, Wiley.
- [2] Han, X. Y (2006). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol 99, 68-74.



Efecto del tipo de agua en la liberación de fluoruro, aluminio y otros elementos en infusiones de té comercializados en Argentina

Grau Talevi, T¹; Sartore, G.E¹; Álvarez, M. B¹; Centurión, M.E¹; Diniz, P.H.G.D.²; Pistonesi, M.F.^{1,*}

1. Departamento de Química-INQUISUR, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
2. Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campus I, Campina Grande-PB, Brasil.

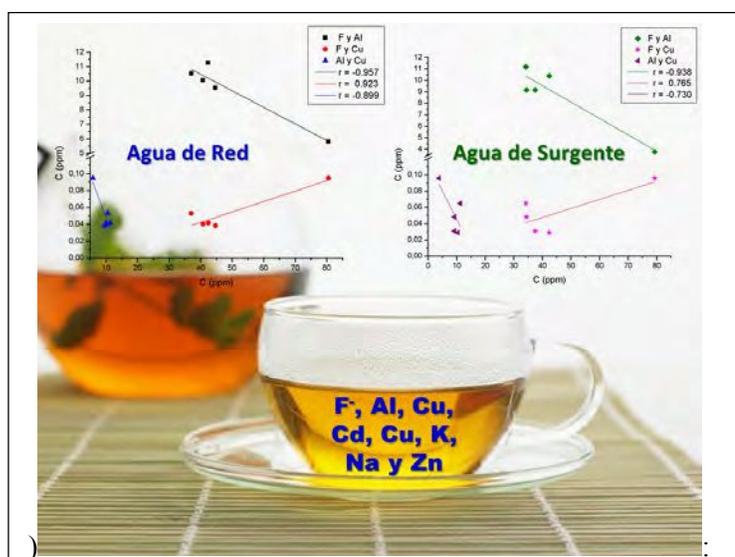
*e-mail: mpistone@criba.edu.ar

La planta de té (*Camellia sinensis*) es conocida por acumular fluoruro y aluminio del suelo y, consecuentemente, sus hojas pueden tener alto contenido de estos elementos, que son fácilmente liberados durante la infusión [1]. Se ha estudiado el posible efecto del tipo de agua en la liberación de fluoruro, aluminio y otros elementos (Cu, Zn, Cd, Na y K) en infusiones de té verdes y negros de Argentina. Las infusiones se prepararon con dos tipos de agua: de red y de surgente. La determinación de fluoruro fue realizada usando un electrodo selectivo, las demás determinaciones se llevaron a cabo empleando espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente [2].

Los estudios muestran que el contenido de F, Na y Cd aumenta y el de Al, Zn y K disminuye, cuando se emplea agua de red respecto de agua de surgente. El contenido de Cu no se cuantificó en los dos tipos de agua estudiadas, pero este metal está presente en las infusiones. Comparándose el contenido de los elementos estudiados en los dos tipos de agua, se ha verificado para el agua de red $Na > K > Zn > F > Al > Cd > Cu$ y para el agua de surgente $Na > K > F > Al > Zn > Cd > Cu$. En general, se observa una muy fuerte correlación negativa entre los contenidos de F y Al. Eso ocurre porque cuando se aumenta la concentración de F disminuye la disponibilidad de Al en las infusiones, debido a la formación de complejos F-Al [3]. Se observan correlaciones entre F y Cu y entre Al y Cu, en las infusiones preparadas con aguas de red, indicando la importancia de estos elementos en la posible capacidad de las hojas de té en absorber F.

Referencias

- [1] Malde, MK (2006). *Science of the Total Environment*, 366, 915–917.
- [2] Diniz, PHGDD (2015). *Journal of Food Composition and Analysis*, 39, 103–110.
- [3] Zhonglei, X (2007). *Chinese Geographical Science*, 17(4), 376–382.



Diseño de multisensores ópticos con un mismo tipo de nanopartículas metálicas

Dalfovo, M C^{1*}; Scarbol, L² y, Ibañez, F J^{1,2}

1. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas, Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Universidad Nacional de La Plata -CONICET, Sucursal 4 Casilla de Correo 16 (1900) La Plata, Argentina.
2. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de La Plata (UNLP). La Plata, Argentina.

*e-mail: mcdalfovo@inifta.unlp.edu.ar / mcdalfovo@gmail.com

En los últimos años, se ha explorado el uso de nanopartículas (NPs) de Au en el diseño de nuevos sensores tanto químicos como bioquímicos,[1] entre otras aplicaciones. Tales sensores se construyen/diseñan ensamblando las NPs sobre diferentes plataformas, dependiendo de la señal analítica que se pretenda utilizar. Ejemplos de tipos de sensores empleando NPs incluyen: piezoeléctricos,[2] chemiresistores,[3], [4] fluorescentes[5] y colorimétricos.[6] Este último tipo de sensores conocidos como localized surface plasmon resonance (LSPR) utilizan el plasmón de las NPs como señal frente a los analitos a detectar. Recientemente, el diseño de arreglos de multisensores está siendo explorado a fin de lograr obtener dispositivos que puedan ya sea detectar diferentes familias de compuestos químicos o que según el ensamblado de las NPs permita obtener sistemas con diferentes sensibilidades frente a diferentes analitos.

En este trabajo se sintetizaron NPs de Au protegidas con un surfactante que luego fueron ensambladas como películas 3D, para estudios de LSPR.[7] El objetivo es demostrar como partiendo de un mismo tipo de NPs se pueden obtener películas con diferentes propiedades ópticas (multisensores), ligadas a sus diferentes concentraciones. A su vez, se explorará el uso de tales multisensores frente a la detección de analitos polares y no-polares. Se mostrará la importancia que tiene la cubierta orgánica tanto en la formación, estabilidad, reestructuración y en la respuesta óptica de las películas a los diferentes analitos.

Referencias

- [1] G. Peng, U. Tisch, O. Adams, M. Hakim, N. Shehada, Y. Y. Broza, S. Billan, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, y H. Haick, «Diagnosing lung cancer in exhaled breath using gold nanoparticles», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, n.º 10, pp. 669-673, oct. 2009.
- [2] A. R. RM Crooks, «New Organic Materials Suitable for Use in Chemical Sensor Arrays», *Acc. Chem. Res.*, vol. 31, pp. 219-227, 1998.
- [3] F. J. Ibañez y F. P. Zamborini, «Chemiresistive sensing of volatile organic compounds with films of surfactant-stabilized gold and gold-silver alloy nanoparticles», *ACS Nano*, vol. 2, n.º 8, pp. 1543-1552, 2008.
- [4] F. J. Ibañez y F. P. Zamborini, «Chemiresistive Sensing with Chemically Modified Metal and Alloy Nanoparticles», *Small*, vol. 8, n.º 2, pp. 174-202, 2012.
- [5] W.-K. Oh, Y. S. Jeong, S. Kim, y J. Jang, «Fluorescent Polymer Nanoparticle for Selective Sensing of Intracellular Hydrogen Peroxide», *ACS Nano*, vol. 6, n.º 10, pp. 8516-8524, oct. 2012.
- [6] K. M. Mayer y J. H. Hafner, «Localized Surface Plasmon Resonance Sensors», *Chem Rev*, vol. 111, n.º 6, pp. 3828-3857, 2011.
- [7] M. C. Dalfovo, R. C. Salvarezza, y F. J. Ibañez, «Improved Vapor Selectivity and Stability of Localized Surface Plasmon Resonance with a Surfactant-Coated Au Nanoparticles Film», *Anal. Chem.*, vol. 84, n.º 11, pp. 4886-4892, jun. 2012.

Determinación de humedad y proteínas totales en polen corbicular empleando espectroscopía en infrarrojo cercano

García Paoloni, M. S.^{1,3*}; Véras Neto, G. J.^{2**}; Pistonesi, M. F.³

1. Laboratorio de Apicultura. INTA H. Ascasubi, Ruta 3 Km 794 (8142), Pcia. de Buenos Aires, Argentina.
2. Laboratorio de Química Analítica y Quimiometría, Universidade Estadual da Paraíba, Rua das Baraúnas, 351, Bairro Universitário, Campina Grande - Paraíba, Brasil.
3. UNS, INQUISUR, Dto. de Química (Qca. Analítica) – Av. Alem 1253 (8000), Bahía Blanca, Argentina

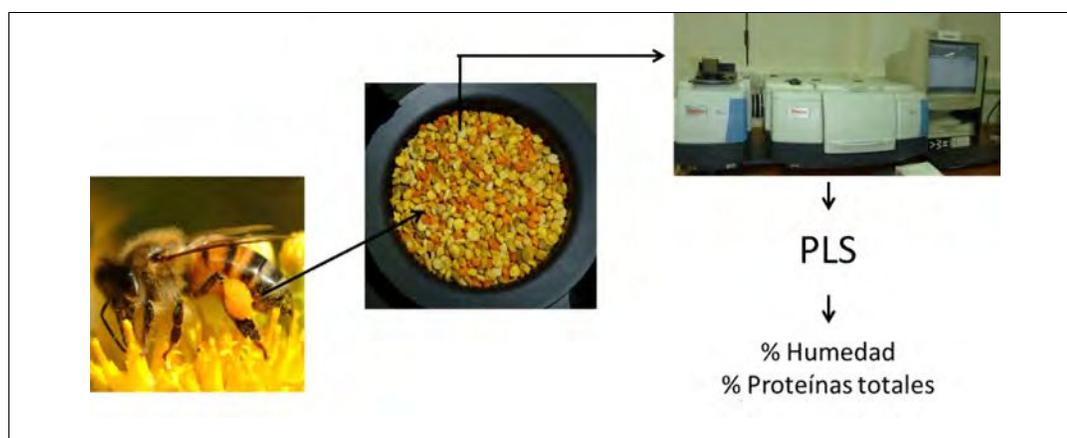
*email: labapicascasubi@gmail.com **email: germano@uepb.edu.br

El polen recolectado por abejas melíferas (polen de abejas o polen corbicular) es utilizado por este insecto como principal fuente de proteínas para alimentar a la cría. Por otra parte se destaca como el segundo producto de la colmena más consumido después de la miel como un excelente suplemento nutricional para humanos. La determinación de parámetros como humedad y proteínas totales son importantes para evaluar su calidad.

Para ello se desarrolló un método espectrométrico en el infrarrojo cercano (NIR) utilizando Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) para predicción de valores de humedad y proteínas totales en polen de abeja. Se procesaron 61 muestras de polen recolectado por abejas melíferas en la zona del Sudoeste Bonaerense y se obtuvieron sus respectivos espectros con 30 repeticiones en la región entre 10000 y 4000 cm^{-1} con un espectrofotómetro FTIR-NIR Thermo Scientific Nicolet iS50. Todos los tratamientos quimiométricos fueron desarrollados en Matlab, versión 7.9. Las muestras fueron particionadas en conjuntos de calibración/validación (55 muestras) y de predicción (6 muestras) por Algoritmo Kennard-Stones. En los modelos construidos, utilizando validación cruzada, se realizó un preprocesamiento empleando el algoritmo Savitsky-Golay con 19 puntos y un polinomio de segundo orden y tres variables latentes. El modelo de calibración de humedad presentó RMSEC de 0,91 y bias de $3,34 \cdot 10^{-7}$. Las muestras del conjunto de predicción tuvieron RMSEP de 0,29% con un error relativo de 1,36%. En cuanto al modelo para predicción de proteína con cinco variables latentes, el modelo de calibración presentó RMSEC de 1,28 y bias de $9,38 \cdot 10^{-7}$. Las muestras del conjunto de predicción tuvieron RMSEP de 1,28% con un error relativo de 2,67%. En conclusión este trabajo reporta una metodología simple y de bajo costo, con resultados satisfactorios para predecir valores de humedad y proteína total en muestras de polen corbicular del Sudoeste Bonaerense.

Referencias

- [1] Crane E. *Bees and Beekeeping*. 1990, Cornell University Press.
- [2] Mărgăoan, R., Mărghițaș, L. A., Dezmiorean, D., Mihai, C. M. y Bobiș, O. 2010. Bee collected pollen – General aspects and chemical composition. *Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies*, 67 (254-259).



Determinación directa y simultánea de cobre y hierro en harinas por espectrometría de absorción atómica en horno de grafito mediante fuente continua de alta resolución con análisis directo de muestras sólidas

Dos Santos, L.O.; Brandão, G.C.; Dos Santos, A.M.P.; Ferreira, S.L.C.

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria, Campus Ondina, Salvador, Bahia, Brasil, 40.170.115

*e-mail: lizossantos@gmail.com

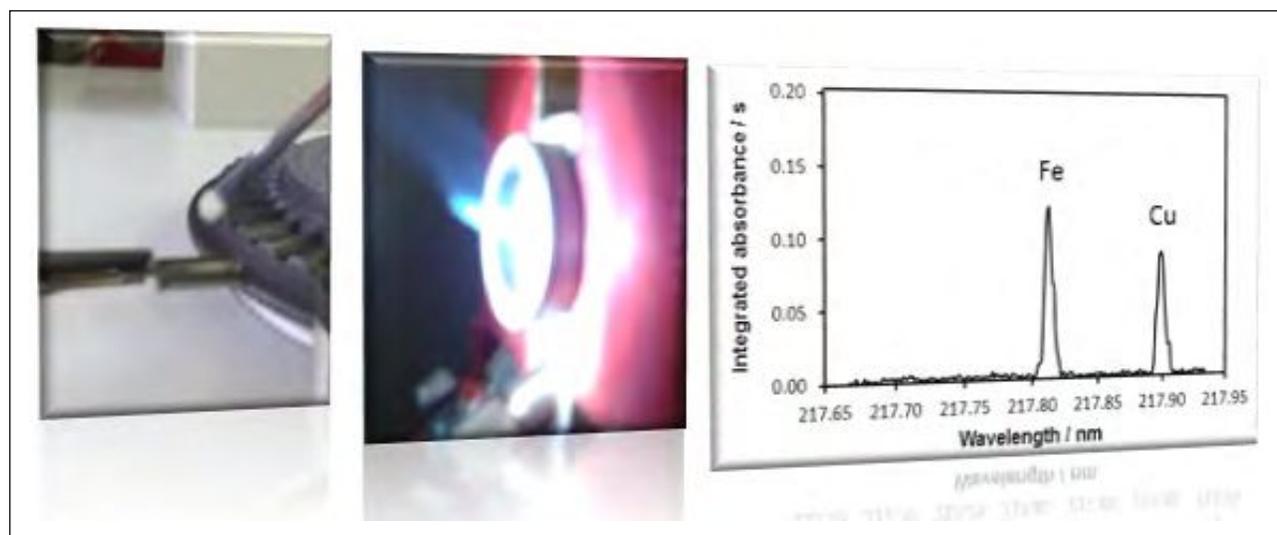
En este trabajo se desarrolló un método sencillo y robusto para la determinación simultánea de cobre y hierro en harinas por espectrometría de absorción atómica en horno de grafito mediante fuente continua de alta resolución empleando el análisis directo de muestras sólidas. Las líneas de absorción atómica en las longitudes de onda de 217,894 y 217,812 nm se utilizaron para todas las medidas simultáneas de cobre y hierro, respectivamente [1]. Estas líneas secundarias son cinco y ocho veces menos sensibles que las respectivas líneas principales de estos elementos, siendo la sensibilidad apropiada para la cuantificación. Las temperaturas de pirolisis y atomización de 1400 y 2400 °C se utilizaron para la determinación simultánea, y sin necesidad de modificador químico.

La calibración del método se estudió por la comparación de las pendientes de curvas de calibración utilizando solución acuosa y material de referencia certificado de harina de trigo NIST 1568a. Las pendientes de las curvas de calibración no mostraron diferencias significativas a un intervalo de confianza del 95%. Así, los límites de cuantificación de 0,38 y 0,11 mg kg⁻¹ fueron obtenidos para Cu y Fe, respectivamente. Los valores de desviación estándar relativa (DSR) variaron de 0,5 a 13,9% para el cobre, y de 4,0 a 17,1% para el hierro.

El método propuesto se aplicó al análisis de la harina de maíz, trigo y alubias blancas, de la agricultura convencional y ecológica. Los valores de concentración variaron en el rango de 0,6 a 5,9 mg kg⁻¹ para el cobre, y de 2,6 a 50,4 mg kg⁻¹ para el hierro. Las concentraciones de hierro en todas las muestras no estaban de acuerdo con el valor establecido por la legislación brasileña, que es de 42 mg de hierro por kg de harina [2].

Referencias

- [1] Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitman, U. *High-Resolution Continuum Source AAS*. 2005, Wiley-VCH.
- [2] Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolución RDC n. 344, 2002.



Propiedades físico-químicas de los sedimentos que condicionarían la asociación de PBDE

Lana, N. B.^{1,2}; Koch, E.^{2,3}; D'Angelo, J. A.^{1,2}; Ciocco, N. F.^{2,3}; Altamirano, J. C.^{1,2}

1. IANIGLA-CONICET, PO Box 330 (5500) Mendoza, Argentina.
2. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNCuyo, Mendoza, Argentina.
3. IADIZA -CONICET, Mendoza, Argentina

Las sustancias húmicas son el contenido principal de materia orgánica presente en sedimentos y desempeñan un papel significativo en el proceso de acumulación de éteres difenilos polibromados (PBDE). Determinaciones semi-cuantitativas de los grupos funcionales mediante FT-IR permite evaluar el grado de degradación de la materia orgánica. Cuanto mayor sea la ruptura de los enlaces carbono-carbono de la materia orgánica, las cadenas alifáticas de las macromoléculas serán más cortas y ramificadas. Esto le da un carácter no polar mayor, que favorece la afinidad hacia PBDE. El cociente Al/Ox es la contribución relativa de bandas alifáticas (Al) y grupos que contienen oxígeno y carbono aromático (Ox). A mayor degradación de la materia orgánica Ox disminuye más rápido que Al, por lo tanto, la Al/Ox aumenta.

Mediante el presente estudio multivariado se correlacionó factores que influyen en la acumulación de PBDE en sedimentos. Se recogieron muestras de una red de riego artificial Mendoza. Cuatro congéneres de PBDE (BDE-47, -99, -100 y -153) fueron analizados por GC-MS/MS. Los parámetros físico-químico evaluados en sedimento fueron: análisis de materia orgánica por FT-IR, COT, el pH, la conductividad eléctrica (CE). El análisis de componentes principales (PCA) se realizó utilizando el software en Statistica®.

Si bien es sabido que las variables físico-químicas podrían influir en la afinidad PBDE-sedimento, su análisis individual es insuficiente. El PCA mostró diferente patrón de distribución de muestras como una función de los datos físico-químicos de sedimentos, los niveles de PBDE y estructura de la materia-química orgánica. Estas agrupaciones sugieren una correlación entre las presencias de PBDE y contenido de materia orgánica oxidada lo cual caracteriza la degradación de la materia orgánica. La tipificación de la materia orgánica de sedimentos puede ser una herramienta útil para identificar áreas donde PBDE puede acumular, así como la capacidad de transporte de sedimentos en los estudios hidrobiológicos.

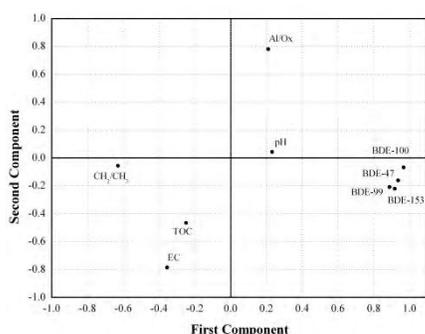


Fig. 1: PCA: Representación de variables en el plano definido por las componentes 1 y 2

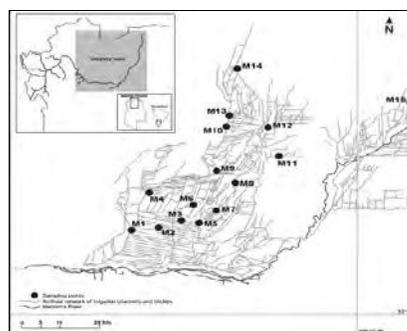


Figura 2: Oasis Norte, Mendoza: Río Mendoza y red artificial de canales y acequias. Los puntos de muestreo acorde a gradiente altitudinal decreciente (881 a 583 m.s.n.m.)



Sección Química Electroanalítica

Aplicación de polianfolitos en la construcción de sensores enzimáticos.

*Torres, D.I.; Campo Dall'Orto, V.**

IQUIFIB-CONICET y Departamento de Química Analítica y Fisicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín, 956 (1113) CABA, Argentina.

*e-mail: vcdall@ffyb.uba.ar

Nuestro objetivo en este trabajo fue evaluar la capacidad del polianfolito derivado de ácido metacrílico, etilenglicol diglicidil éter e imidazol (Poly(EGDE-IM-co-MAA)) para formar una matriz que pueda retener enzimas redox en la superficie de un electrodo sin que esta pierda su capacidad catalítica.

Para capturar la enzima se electropolimerizó Poly(EGDE-IM-co-MAA). Este tipo de materiales presenta elevada capacidad de carga para iones inorgánicos, orgánicos y biomoléculas [1-4]. Su inmovilización sobre la superficie conductora de la corriente fue posible debido a la presencia de residuos imidazol (-IM) susceptibles a la electro-oxidación: la forma oxidada del heterociclo habría iniciado la polimerización radicalaria que originó un polímero insoluble con alta adherencia a la superficie del ánodo.

La superficie modificada fue caracterizada por espectroscopía de impedancia electroquímica, observándose un incremento en la resistencia de transferencia de carga. Pasando de 162 ohm \pm 2% en el electrodo intacto a 1100 ohm \pm 1.3% luego de la fijación del polímero. La enzima presente en la solución de electropolimerización queda ocluida en el polímero hidrofílico sobre la superficie del sensor. Ese entorno favorable evita su desnaturalización y preserva su actividad catalítica.

SBP permite una reducción selectiva del peróxido de hidrógeno, en este proceso la enzima pasa a un estado oxidado que es incapaz de funcionar como catalizador. El fenómeno que se cuantifica es la corriente generada por la transferencia de electrones hacia la Hidroquinona, gracias a esta etapa de reducción se recupera el mediador que vuelve a estar disponible para la Peroxidasa. En las condiciones de ensayo, la sensibilidad de respuesta fue de 6.601 \pm 0.0681 μ A mM⁻¹, el rango lineal se extendió hasta 21 mM inclusive (R²:0.9978) y el límite de detección se estimó en 1.6 mM. El sensor puede ser reutilizado en tres ciclos de trabajo.

Referencias

- [1] Leal Denis, M.F.; Carballo, R.R.; Spiaggi, A.J.; Dabas, P.C.; Campo Dall'Orto, V.*; Lázaro Martínez, J.M.; Buldain, G.Y.*. *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 169.
- [2] Lázaro Martínez, J.M.; Leal Denis, M.F.; Campo Dall'Orto, V.*; Buldain, G.Y.* *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 392.
- [3] Lázaro Martínez, J.M.; Chattah, A.K.; Monti, G.A.; Leal Denis, M.F.; Buldain, G.Y.; Campo Dall'Orto, V. *Polymer* 49 (2008) 5482.
- [4] Lázaro Martínez, J.M.; Chattah, A.K.; Torres Sánchez, R.M.; G.Y. Buldain; Campo Dall'Orto, V. *Polymer* 53 (2012) 1288.
- [5] Tarasevich, M.R. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Volume 10, Bioelectrochemistry*. Edited by Peter Horsman, Brian E. Conway, E. Yeager Springer Science & Business Media, 11 nov. 2013-

Determinación electroanalítica de muestras reales de Nifedipino y Nimodipino usando electrodo serigrafiado de nanofibras de carbono acoplado a un sistema de flujo continuo.

Gutiérrez, C¹*; Squella, J¹; Richter, P²

1. Centro de Investigación de los Procesos Redox (CiPRex), Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

2. Laboratorio de Química Ambiental, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

*e-mail: camilagutirodri@gmail.com

Los antagonistas de canales de calcio son medicamentos que se usan para el tratamiento de la angina de pecho y la hipertensión [1]. Las 1,4 dihidropiridinas pertenecen a esta familia, siendo uno de ellos el Nifedipino (NFD) y Nimodipino (NMD), los cuales han sido objetos de múltiples estudios debido a sus propiedades electroactivas [2] ya que contiene un grupo nitroaromático reducible y un anillo dihidropiridínico oxidable. El presente trabajo tiene como objetivo detectar NFD y NMD utilizando un electrodo serigrafiado de nanofibras de carbono mediante voltametría cíclica y barrido lineal acoplado a un sistema de flujo continuo para detectar estos analitos en muestras farmacéuticas y de orina. Es por esto que para estudiar el comportamiento de NFD y NMD sobre este sistema se usarán este tipo de electrodos, los cuales [3] son sensores innovadores, de bajo costo, desechables y diseñados para trabajar con microvolúmenes de muestra.

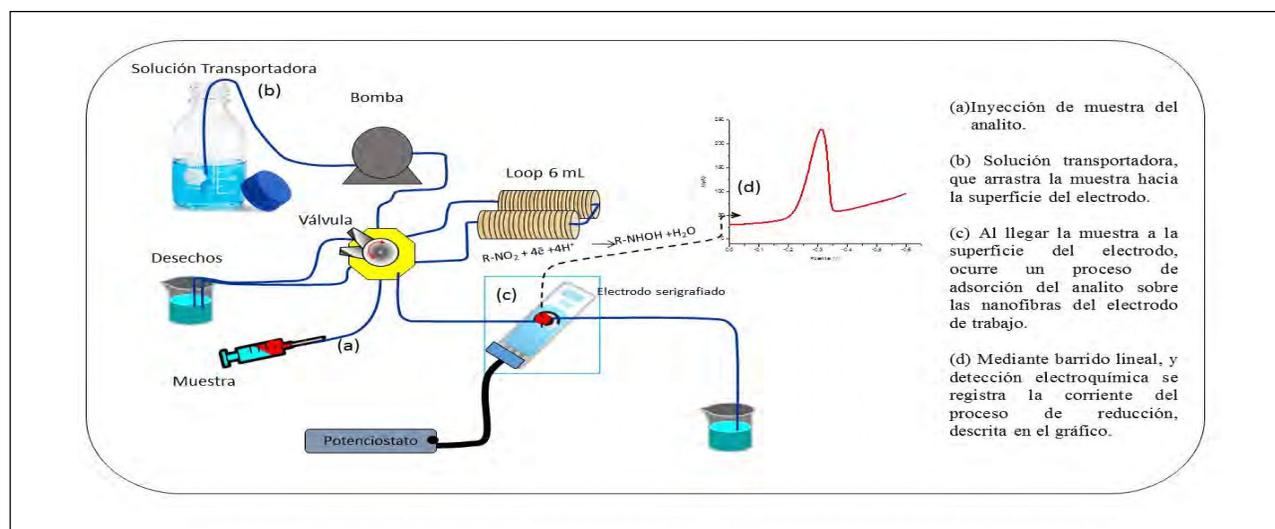
Se estudió mediante voltametría cíclica el comportamiento de una solución 1×10^{-4} M de NFD de razón 30-70 (v/v) Etanol-buffer Britton-Robinson más 0,1 M NaCl utilizando un electrodo serigrafiado de nanofibra de carbono. En el primer barrido catódico se observa un pico de reducción irreversible (I) debido a la reducción del grupo nitro al derivado hidroxilamínico [4] mediante la transferencia de 4 electrones y 4 protones. Para fines cuantitativos se usó el proceso descrito anteriormente, el que resultó tener una respuesta lineal con la concentración de NFD entre 0,058-0,585 mg/L y NMD entre 0,14-3,77 mg/L. Además se determinaron los parámetros analíticos (L_D , L_C , sensibilidad y reproducibilidad), acoplado a un sistema FIA, para luego aplicarlos en muestras reales, donde la recuperación para ambos analitos en muestras farmacéuticas y de orina fue mayor a un 90%.

Referencias:

- [1] Baranda A., (2004) J. Chromatogr. A, 1031, 275–280.
 [2] Squella J., (1988) Anal. Lett. 21, 2293.
 [3] <http://www.dropsens.com/inicio.html> (Catálogo General Dropsens, consultado 18/04/2012).
 [4] Jammal El, (1992) Electroanalysis 4, 57-64.

Agradecimientos:

Proyecto FONDECYT 1130160 y 1100085. Beca CONICYT 21120565.



Determinación de etilxantato por espectroscopía electroquímica de impedancia

Pedre, I.^{1*}; Beltrán Palacios, C.²; Labrada Delgado, G. J.³; Cruz Gaona, R.²; Battaglini, F.¹;
Sánchez Loredo, M. G.²; González, G. A.^{1*}

1. INQUIMAE– Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; Universidad de Buenos Aires – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – (1428) Buenos Aires; Argentina
2. Instituto de Metalurgia/Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Sierra Leona 550, 78210, San Luis Potosí, México
3. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a La Presa de San José 2055, San Luis Potosí, México

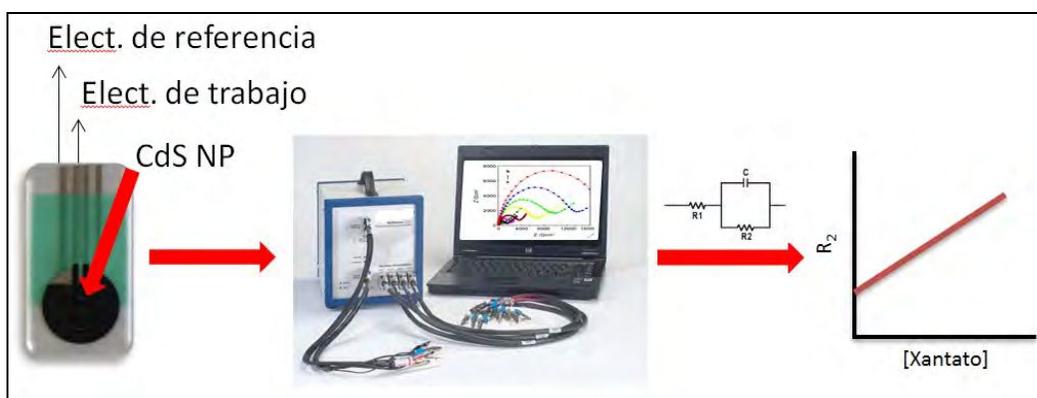
*email: ipedre@qi.fcen.uba.ar; graciela@qi.fcen.uba.ar

Los minerales de sulfuros son importantes recursos de metales no ferrosos. Para su extracción se emplean agentes de flotación, que se adsorben sobre las partículas de mineral, modificando su hidrofiliidad. Uno de estos agentes es el xantato etílico de sodio ($C_2H_5-O-CS_2Na^+$). Dicho compuesto es usado en celdas de flotación en concentraciones de hasta 1 mM. Dada la toxicidad del etilxantato y sus productos de descomposición para la flora y la fauna, y la necesidad de monitorear su concentración en aguas de proceso [1; 2; 3], es de interés desarrollar sensores de esta sustancia que sean simples de usar, de bajo costo, factibles de producir a gran escala y que posean buena sensibilidad. Se han reportado métodos para la cuantificación de xantato basados en inyección en flujo con detección por espectrofotometría en el UV [1; 2], y por polarografía e inyección en flujo con detección amperométrica [3]. Sin embargo, todos estos métodos presentan el inconveniente de requerir un equipamiento relativamente complejo y difícil de transportar.

Explotando la gran afinidad del xantato por superficies metálicas y sulfuros metálicos, en este trabajo presentamos resultados preliminares tendientes al desarrollo de sensores basados en la inmovilización de nanopartículas de CdS y Ag en una matriz polimérica de polialilamina [4], y su medición por espectroscopía electroquímica de impedancia (EIS) en soluciones acuosas. Los electrodos utilizados fueron obtenidos por serigrafía y cada determinación fue efectuada en un electrodo independiente. Se analizaron los datos experimentales ajustando los mismos por un circuito eléctrico equivalente, obteniéndose la resistencia a la transferencia de carga, como parámetro de correlación con la concentración de analito. Los electrodos modificados con nanopartículas de CdS presentaron las mejores cifras de mérito. Asimismo se caracterizaron los electrodos por microscopía FE-SEM tanto antes como después de su uso.

Referencias

- [1] Fontenele, R. S. (2007), *Talanta* 72, 1017-1022
- [2] Cordeiro, T. G. (2010), *Talanta* 82, 790-795
- [3] Hidalgo, P. (2001), *Talanta* 54, 403-409
- [4] Pedre, I. (2015), *Sensors and Actuators B: Chemical* 211, 515-522.



Desarrollo de un sensor electroquímico con nanotubos de carbono para la determinación del antirretroviral nelfinavir

Delfino, M.R. (h)^{1*}; Asturias Arribas, L.²; Arcos Martínez, M.J.²

1. Laboratorio de Química Analítica Instrumental, Fac. de Cs. Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Av. Libertad 5470, (3400) Corrientes, Argentina.
2. Laboratorio de Electroanálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Burgos, Pza. Misael Buñelas s/n, (09001) Burgos, España.

*e-mail: mariodelfino@exa.unne.edu.ar

El nelfinavir (NFV) es una droga antirretroviral perteneciente al grupo de los inhibidores de proteasa que se suministra en las llamadas Terapias Antirretrovirales Altamente Activas en tratamientos pediátricos [1]. Todavía no se estableció una metodología oficial para su determinación en comprimidos ni muestras de fluidos biológicos, pero la Farmacopea de los Estados Unidos (USP) propone como método de referencia HPLC-UV [2]. El objetivo del presente trabajo es desarrollar, optimizar y proponer un método electroquímico para la determinación de NFV en comprimidos.

Se desarrolló un dispositivo serigrafado descartable [3], cuyo electrodo de trabajo fue modificado con nanotubos de carbono (NTC). El análisis se realizó mediante voltametría de onda cuadrada, optimizándose las variables pH del medio, tiempo y potencial de acumulación mediante diseño central compuesto 2³. Se realizaron estudios para caracterizar el electrodo y la metodología de trabajo. La determinación de NFV resultó lineal en el rango de concentraciones de 10 a 120 μM . El coeficiente de variación entre electrodos (reproducibilidad) fue de 5,05% (n=5) y la capacidad de detección fue de $10.99 \pm 0.87 \mu\text{M}$ (para $\alpha = \beta = 0,05$)

Debido a que la molécula de NFV no fue estudiada electroquímicamente en profundidad se realizaron los ensayos para proponer un mecanismo de oxidación de NFV sobre NTC. Estos, permitieron inferir que el proceso de oxidación ocurre en el oxhidrilo fenólico de la molécula de NFV, y que en el proceso participan un electrón y un protón.

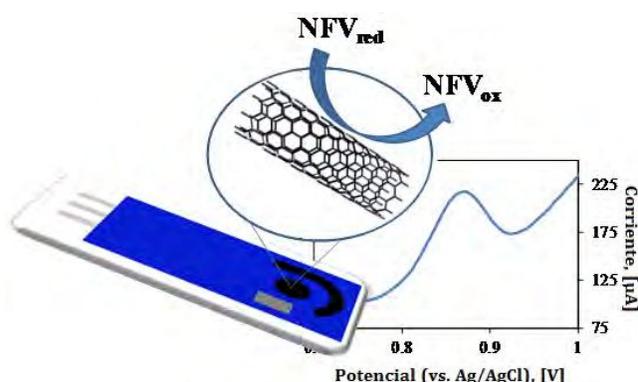
Las muestras consistieron en comprimidos comerciales de NFV 250 mg (Viracept®) provistos por Roche Ltd. Se pulverizaron 15 comprimidos y una cantidad adecuada fue disuelta en KCl 0,1 M en buffer fosfato 50 mM y pH 2. Se utilizó una solución stock de NFV 5 mM para preparar los estándares. Se detectaron $249,26 \pm 2,92 \text{ mg}$ (n=5, $\alpha=0,05$) para los comprimidos comerciales.

La comparación del método electroquímico con HPLC-UV se realizó mediante las pruebas F y t. Los resultados fueron satisfactorios, ya que no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre ambos métodos, para un nivel de confianza del 95%.

El uso de un sensor basado en un electrodo de trabajo de carbono modificado con NTC permitió la determinación voltamétrica de NFV en comprimidos comerciales. La reproducibilidad de los electrodos fue satisfactoria. Se propuso un mecanismo de oxidación del NFV basado en la oxidación del grupo fenólico de la molécula, en el cual participan un electrón y un protón. No se necesitaron pretratamientos previos al procedimiento de medida.

Referencias

- [1] Doherty, M. (2013). *Curr Opin HIV AIDS* 8, 528-534.
- [2] U.M. Compendium, Nelfinavir Mesylate, Authorized Version, USP Convention 2011.
- [3] Dominguez Renedo, O. (2007). *Anal Chim Acta* 589, 255-260.



El mecanismo del desempeño electroanalítico de CoO(OH) en la detección de oxalato

V.V.Tkach^{*1,2}; R. Ojani³; O. Yelenich¹; S.C. de Oliveira², P. I. Yagodynets¹

1. Universidad Nacional de Chernivtsi, 58012, Calle de Kotsybyns'ky, 2, Chernivtsi, Ucrania

2. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brasil

3. Universidad de Mazandaran, 47416-95447, 3er km de la Ruta de las Fuerzas Aéreas Iraníes, Babolsar, Mazandarán, República Islámica de Irán

*e-mail: nightwatcher2401@gmail.com

El ácido oxálico y sus derivados, abundantes en medios naturales, como las plantas *Rumex acetosa*, son compuestos de alta importancia, haciendo parte de algunos procesos bioquímicos y usándose en síntesis orgánicas e inorgánicas preparatorias [1].

Por otro lado, cuando consumido con exceso, el ácido oxálico puede causar problemas hepáticos, por cuenta de la formación, en el hígado, del oxalato de calcio. Así puesto, el desarrollo de un método, capaz de medir su concentración es, sin duda, un problema actual [2]. Entre los métodos analíticos modernos, los electroanalíticos atraen más atención, porque son baratos, precisos y sensitivos, con la utilización de nuevos materiales, como óxido de cobalto. Siendo un semiconductor de tipo p y presentando colores intensos marrones y negros (dependiendo de estado agregativo), este compuesto es un material muy interesante como alternativa de dióxido de titanio en foto- y fotoelectrocatalizadores. Sin embargo, su mecanismo más probable de desempeño analítico y electroanalítico aún no está siendo detectado.

En este trabajo fue sugerido un mecanismo del desempeño electroanalítico de este material en la detección de oxalato en medio alcalino, ya observado experimentalmente en [3], que consiste de siguientes reacciones:



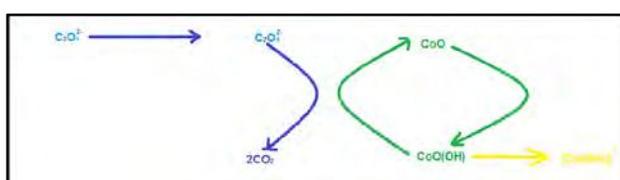
Aún en medios fuertemente alcalinos, es posible una reacción lateral:



Este mecanismo es confirmado tanto por observaciones experimentales, expuestas en [3], como por el modelo matemático, desarrollado y analizado, en la base de reacciones (1 – 3). Se puede ver que el análisis es más eficiente en soluciones, cuyo pH se estima en el intervalo de 7-10, siendo las reacciones regidas por la difusión de analito. Las inestabilidades oscilatoria y monotónica son posibles y se causan por las influencias superficiales (atracción entre las partículas de la película de CoO(OH) durante la desorción) y electroquímicas (reformación de la doble capa eléctrica).

Referencias

- [1] <http://www.grandcircuitinc.com/sites/default/files/Howard%20Alliger%20-%20An%20Overall%20View%20CI02.pdf>, sitio de la Internet, acceso a los 2 de Agosto de 2015
 [2] Q.S. Cao, Y.M. Ba, J.H. Luo, Q. Dai, Act. Acad. Med. Sin., 2015, 37, 82.
 [3] A. Stadnik, E. Caldas, A. Galli, F. Anaissi, Orbital. Elec. J. Chem., 2015, 7, 122



Aplicación de microbalanza de cuarzo con disipación para la detección del cambio conformacional inducido por $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en secuencias de oligonucleótidos

Ceretti, H.¹; Peinetti, A. S.²; Battaglini, F.²; Montserrat, J.¹; Gonzalez, G.²; Ramirez, S.^{1*}

1. Instituto de Ciencias, Universidad Nacional de General Sarmiento, J.M. Gutierrez 1150, (B1613GSX), Los Polvorines, Prov. de Bs. As.
2. INQUIMAE (CONICET) - Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 2, (C1428EHA) Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: sramirez@ungs.edu.ar

Los oligonucleótidos a pH 7 se encuentran como polianiones debido al equilibrio ácido-base de los grupos fosfato. En medio acuoso salino los cationes mono o divalentes interactúan con dichos grupos compensando cargas [1]. Los cationes $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ habitualmente forman parte de los buffers usados en estudios de propiedades estructurales, de reconocimiento supramolecular y biológicas de las secuencias oligonucleotídicas. En particular, existen oligonucleótidos útiles en biosensores, por lo cual resulta de interés evaluar el efecto del mismo sobre una hebra de ADN simple cadena inmovilizada sobre una superficie de Au, arquitectura empleada en cuantificaciones empleando técnicas electroquímicas [2].

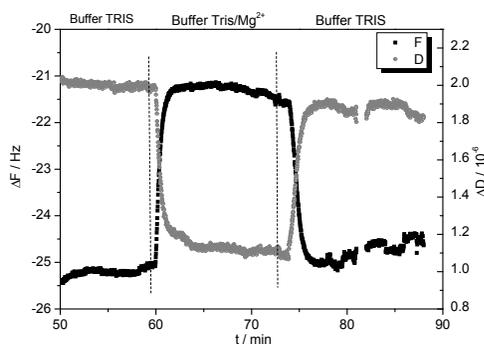
La técnica conocida como microbalanza de cristal de cuarzo con disipación (QCM-D) permite medir en tiempo real la respuesta (frecuencia y energía disipada) de especies químicas adsorbidas sobre una superficie de Au, en función de la composición de la solución.

Como secuencia oligonucleotídica se usó el aptámero que reconoce AMP/ATP/adenosina desarrollado por Huizenga y Szostack [3], modificado con un grupo disulfuro (-S-S-) terminal para permitir la quimisorción a la superficie de Au del sensor. Cuando ingresa a la celda de flujo buffer Tris con $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, disminuye la energía disipada ($\Delta D \sim 1.10^{-6}$) y aumenta la frecuencia ($\Delta F \sim 3$ Hz). El posterior tratamiento con un flujo de buffer Tris sin el catión revierte los cambios observados. Con fines comparativos, se realizó el mismo estudio con una hebra de ADN simple cadena que contiene los mismos nucleótidos que el aptámero mencionado ordenados al azar (scramble).

Los resultados obtenidos empleando QCM-D para ambos oligonucleótidos, muestran que el $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ induce un cambio conformacional reversible en la estructura secundaria de los oligonucleótidos estudiados. La respuesta puede explicarse considerando la rigidización de la hebra de ADN y la salida de moléculas de agua de la esfera de hidratación del polianión. El resultado es de relevancia en el diseño del ensayo de reconocimiento/cuantificación del analito.

Referencias

- [1] Sines, C., McFail-Isom, L., Howerton, S., VanDerveer, D. y Williams, L. (2000). *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 11048-11056.
- [2] Peinetti, A., Ceretti, H., Mizrahi, M., Gonzales, G., Ramirez, S., Requejo, F., Montserrat, J., Battaglini, F. (2015). *Nanoscale*. 7, 6763-6769.
- [3] Huizenga, D. y Szostak, J.W. (1995). *Biochem.* 34, 656-665.



Estudio de liberación de Piroxicam incorporado en Nanopartículas Lipídicas utilizando voltamperometría de onda cuadrada

Otarola, J¹; Molina*, P G¹; Garrido, M²; Correa, NM^{1*}

1. Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta Nacional 36 KM. 601, Río IV, Córdoba.
2. Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires.

*e-mail: pmolina@exa.unrc.edu.ar, mcorrea@exa.unrc.edu.ar

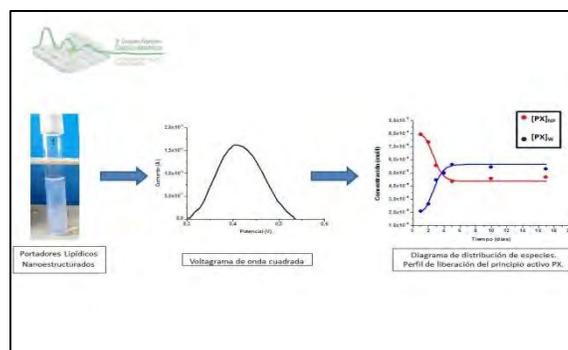
Un sistema portador de fármacos (SPF) es un dispositivo que permite la introducción de una sustancia terapéutica en el cuerpo y mejora la eficacia y seguridad de la misma, controlando la velocidad, el tiempo y el lugar de liberación de la droga [1]. Entre estos SPF, son de gran interés los portadores lipídicos nanoestructurados (NLC). Éstos son matrices lipídicas a escala nanométrica, que involucran la mezcla de lípidos sólidos y líquidos, y se encuentran estabilizadas por surfactantes [2]. Entre las ventajas de estos SPF podemos destacar: biocompatibilidad, baja toxicidad, estabilidad, liberación controlada de los principios activos, uso mínimo de solventes orgánicos, posibilidad de ser utilizados en diferentes vías de administración y mediante formas tradicionales, protección de los fármacos ante la influencia de agentes externos.

En el presente trabajo se estudió la liberación del antiinflamatorio no-esteroideo piroxicam (PX) incorporado dentro de un sistema portador del tipo NLC. Los portadores lipídicos fueron obtenidos a partir de un método de baja energía el cual se basa en la obtención de emulsiones transparentes formadas en caliente y su posterior dispersión en agua a baja temperatura [3].

Para este estudio se empleó voltamperometría de onda cuadrada como técnica de detección debido a que posee una alta sensibilidad, su reciente aplicación en sistemas organizados [4] y los antecedentes existentes de la oxidación electroquímica del fármaco de interés [5]. La determinación cuantitativa de PX mediante la técnica propuesta se realizó satisfactoriamente, obteniendo los correspondientes perfiles de liberación del fármaco a lo largo del tiempo. El estudio se realizó sobre sistemas con diferentes concentraciones de fármaco cargado. De esta manera se logró estimar la concentración adecuada de PX para su óptima liberación.

Referencias

- [1] Wilczewska, A. Z., Niemirowicz, K., Markiewicz, K. H., et al., (2012). *Pharmacological Reports* 64 1020–1037.
- [2] Müller, R. H., Mäder, K., Gohla, S., (2000). *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 50 161-177.
- [3] Otárola, J., Lista, A. G., Fernández Band B., Garrido, M. (2015). *Journal of Pharmaceutical Analysis* 5 70–73.
- [4] Florez Tabares, J. S., Correa N. M., Molina P. G., et al., (2011). *Electrochimica Acta*, 56 10231-10237.
- [5] Torriero, A. A. J., Tonn, C. E., Sereno, L., Raba, J., (2006). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 588 218-225.



Towards on-site free metal determination in natural waters using tangential ultrafiltration with electrochemical detection

Santos Costa Monteiro, Adnivia*¹; Rosa, André Henrique¹; Parat, Corinne²; Pinheiro, José.Paulo.³

1. University Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Sorocaba, SP – Brasil.
2. Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS UMR 5254, LCABIE, 64000 Pau, France.
3. University de Lorraine/ENSG, CNRS UMR 7360, LIEC, 54500 Nancy, France.

*e-mail: adniviacostra@hotmail.com

One of the commonly used approaches to study the speciation of metals in natural waters is via fractionation by way of tangential ultrafiltration of the sample. The procedure is generally carried out with low pore size membrane (e.g. 1 kDa) to distinguish the free species from the colloidal ones. The permeate is generally defined as a free fraction (FF) although the elements here may also appear complexed with small organic or inorganic ligands [1].

One of the problems of this methodology is that the samples are collected, or at best, ultrafiltered on-site and then transported to the laboratory to quantification, generally by ICP or GF-AAS. The collection and handling of samples can induce changes in the speciation prior to the laboratory measurements. On-site measurements are thus preferable, nevertheless at this point there are no affordable on-site systems for speciation at the concentration levels present in natural waters.

In terms of portability for on-site trace metal detection system, electrochemical devices are the most advantageous due to their small size and low energy demand. Stripping electrochemical methods, like Stripping Chronopotentiometry (SCP) [2] coupled with the correct electrode/flow systems present some of the lowest detection limits available for trace metal determinations, often as low as a few nmol.L⁻¹.

In this work we propose a methodology to perform tangential ultrafiltration experiments with electrochemical detection that can easily be carried out on-site. We tested our methodology spiking Cadmium ions into two natural waters samples from Itapanhau and Sorocabinha rivers in Sao Paulo State Brasil. The results obtained by the electrochemical stripping technique (SCP) and GF-AAS in the ultrafiltered samples were in good agreement, demonstrating the feasibility of on-site electrochemical detection for tangential ultrafiltration.

References

- [1] TONELLO, P. S.; ROSA, A. H.; ABREU JR, C. H.; MENEGÁRIO, A. A. 2007. Use of diffusive gradients in thin films and tangential flow ultrafiltration for fractionation of Al(III) and Cu(II) in organic-rich river waters. *Analytica Chimica Acta*, v. 598, n. 1, p. 162-168.
- [2] MOTA, A.M.; PINHEIRO, J.P.; GONÇALVES, M.L.S. 2012. Electrochemical Methods for Speciation of Trace Elements in Marine Waters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 6433–6442.

Acknowledgements

The authors acknowledge FAPESP, CNPq and Capes (Brazilian Agencies) for supporting this work. J.P.P. also thanks to Portuguese national funding agency for science, research and technology (FCT-ANR/AAG-MAA/0065/2012 and Blanc International II - SIMI 6 - Système Terre, environnement, risques SPECIES).

Biosensor amperométrico de glucosa basado en electrodos de pasta de carbono modificados con glucosa oxidasa y materiales mesoporosos dopados con Fe.

Tulli, F G^{1,*}; Cuello, N I²; Eimer, G A²; López de Mishima, B A¹;
Paz Zanini, V I¹; Dalmaso, P R¹

1. Laboratorio de Sistemas Nanoestructurados y Electroquímica (LASNE), Centro de Investigaciones y Transferencia de Santiago del Estero (CITSE-CONICET), Instituto de Bionanotecnología del NOA (INBIONATEC), Facultad de Agronomía y Agroindustrias (FAyA), Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), RN 9, Km 1125, Villa El Zanjón. (CP 4206) - Santiago del Estero, Argentina.
2. Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET), Facultad Regional Córdoba (FRC), Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Ciudad Universitaria. (CP 5016) - Córdoba, Argentina.

*e-mail: fioretulli85@hotmail.com

Los materiales mesoporosos (zeolitas, silicatos mesoporosos) suscitan gran interés por sus variadas aplicaciones en separación, catálisis, almacenamiento y sensores, las cuales se deben a las propiedades únicas que presentan, tales como: elevada superficie específica, capacidad de adsorción, de difusión, de almacenamiento [1,2]. En la actualidad, y a consecuencia de la organización tridimensional porosa que poseen, resulta particularmente atractiva la posibilidad de utilizar estos materiales en la inmovilización de biomoléculas para el diseño y desarrollo de biosensores [3]. De manera adicional, gran interés ha surgido por el dopaje de los materiales mesoporosos con elementos de transición, lo cual persigue resaltar sus propiedades catalíticas intrínsecas [4].

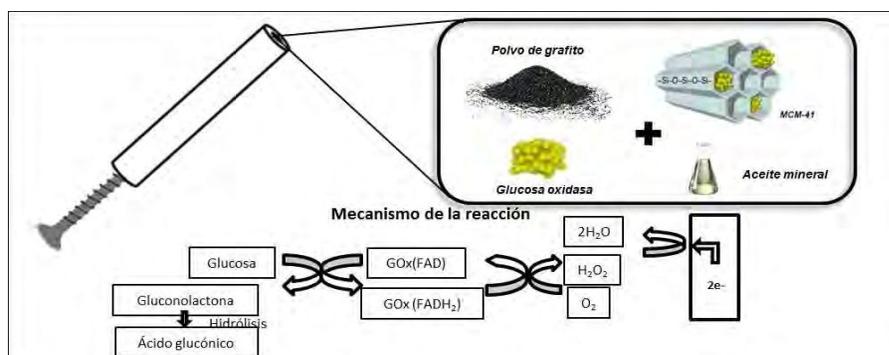
El objetivo del presente trabajo es diseñar y caracterizar un biosensor amperométrico para la cuantificación de glucosa basado en la inmovilización de la enzima glucosa oxidasa (GOx) en electrodos de pasta de carbono modificados con material cristalino móvil N° 41 (MCM-41) y MCM-41 dopado con Fe (MCM-41/Fe).

Se evaluó y se comprobó que la presencia de los materiales mesoporosos en el compuesto mejora la actividad electrocatalítica hacia la reducción de H₂O₂ a -0,100 V. Además, se estudió el contenido de GOx dentro del compuesto, cuya incorporación generó un marcado incremento en la sensibilidad de la respuesta amperométrica para este analito, lo cual podría deberse al efecto dispersivo que presenta dicha proteína [5]. Así, se obtuvo un nuevo compuesto que conteniendo 60% p/p de grafito, 7% p/p de MCM-41/Fe, 5% p/p de GOx y 30% p/p de aceite mineral permitió la cuantificación altamente sensible de glucosa a partir de H₂O₂ generado enzimáticamente y selectiva sin interferencia de sustancias fácilmente oxidables como ácido ascórbico, ácido úrico y paracetamol.

Este novedoso biosensor fue aplicado satisfactoriamente en la determinación de glucosa en muestras de suero, mostrando un rango de confianza del 95% cuando fue comparado con un método espectrofotométrico estándar.

Referencias

- [1] Perego, C; Millini, R (2013). *Chemical Society Reviews*, 42, 3956-3976.
- [2] AlOthman, ZA (2012). *Materials*, 5, 2874-2902.
- [3] Walcarius, A (2015). *Electroanalysis*, 27, 1303-1340.
- [4] Cuello, NI; Elías, VR; Urreta, SE; Oliva, MI; Eimer, GA (2013). *Materials Research Bulletin*, 48, 3559-3563.
- [5] Comba, FN; Gutierrez, F; Herrasti, P; Rubianes, MD; Rivas, GA (2012). *Electroanalysis*, 24, 1541-1546.



Electrochemical study of the antineoplastic agent etoposide using dsDNA biosensors

Lima, M.B.^{1*}; Costa D.J.E.²; Araújo, M.C.U.²

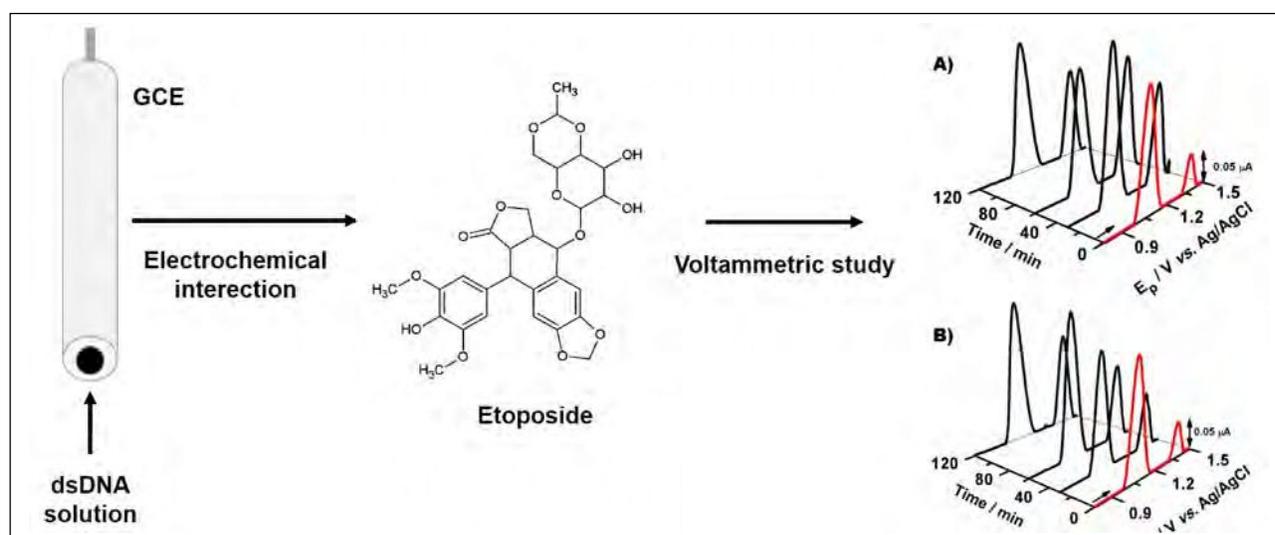
1. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada, Pernambuco, Brasil.
2. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil.

*e-mail: marcelo.batista@uast.ufrpe.br

Etoposide (ETP) is a potent clinical antineoplastic agent employed to treatment of small-cell bronchial carcinoma [1]. ETP originally obtained from the mandrake plant extract. DNA damage is cause through the inhibition of topoisomerases as well as by triggering of apoptosis. DNA religation inhibition by this compound seems to be due to inhibition of the release of ADP from the hydrolysis of ATP and to its activation through oxidation-reduction reactions to produce derivatives that bind directly to DNA [2]. In recent years, there has been a growing interest in the electrochemical investigations of the interactions between drugs and DNA. Compared with other methods, electrochemical techniques are characterized by simplicity and require small amount of sample, thus offering advantages over commonly used biological and chemical assays [3]. In this work, an electrochemical study of the interaction of four double strand deoxyribonucleic acid (dsDNA) biosensors with ETP was carried out using differential pulse voltammetry (DPV) at glassy carbon electrode (GCE) surface. These biosensors were prepared using the following electrochemical immobilization procedures: electrostatic adsorption, single layer, multilayer and thick-layer. The interaction analysis showed that multilayer biosensor is most sensitive and reproducible. The multilayer dsDNA biosensor was incubated in a solution of ETP at different times and concentrations of 125 and 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ETP. During incubation time, two oxidation peaks remained constant, ensuring that no condensation of the double helix and no prejudice to dsDNA bases occur. Moreover, no oxidative DNA damage has also been observed. Electrostatic nature of the interaction between DNA and ETP was confirmed by both voltammetric and UV-Vis spectrometric techniques. This multilayer biosensor should aid the pharmacokinetically guided use of ETP in clinical settings.

References

- [1] Nussbaumer, S., et al. (2014) *Talanta* 85, 2265-2289.
- [2] Radi, A., et al. (2013) *Electrochim. Acta* 113, 164-160.
- [3] Santarino, I.B., et al. (2014) *Electroanal.* 26, 1304-1311.



Incorporación de cobre sobre carbono vítreo funcionalizado con Boltorn® H30 para la detección de H₂O₂: estudio electroquímico y microscópico

Farias, E D^{1*}; Passeggi, M C G²; Brunetti, V¹

1. Departamento de Fisicoquímica (INFIQC-CONICET) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Pabellón Argentina Ala Derecha, 2do piso, Ciudad Universitaria (X5000HUA) Córdoba, Argentina.
2. Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces (IFIS Litoral, CONICET-UNL), Güemes 3450 (S3000GLN) Santa Fe, Argentina.

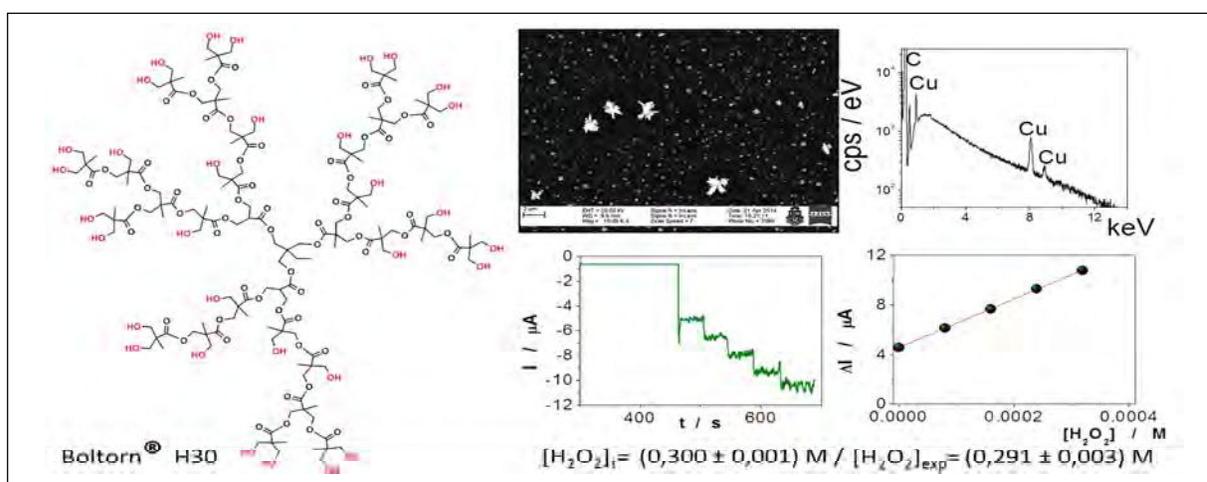
*e-mail: elianadfarias@gmail.com

Los dendrímeros son moléculas sintéticas de estructura controlada que desde sus orígenes han captado la atención por sus propiedades endo- y exo-receptoras. Su capacidad de incorporar nanoestructuras en su interior e interactuar con el entorno sinérgicamente les confiere el denominado “efecto dendrítico” [1]. Los polímeros hiperramificados poseen una estructura similar a la de un dendrímero, aunque menos controlada, y tienen la ventaja de que son capaces de presentar también el efecto dendrítico con un costo sintético menor [2]. Las superficies hiperfuncionalizadas y multiramificadas que se obtienen empleando moléculas dendríticas se denominan superficies dendronizadas, las mismas dependiendo de la naturaleza del grupo funcional periférico y de la naturaleza del esqueleto, resultan adecuadas como moldes o “templates”, superficies nanocontenedoras, superficies sensoras, etc. [3].

El polímero Boltorn H30 es un poliéster hiperramificado de tercera generación basado en el ácido 2,2-bis(metilol) propiónico, el mismo posee 32 grupos funcionales OH aproximadamente. Esta molécula globular se utiliza para la incorporación de cationes metálicos en su interior los cuales posteriormente se reducen electroquímicamente para formar nanopartículas metálicas. Por otra parte, el desarrollo de técnicas para la determinación de peróxido de hidrógeno es muy relevante ya que se considera uno de los analitos más importantes implicado en diversos campos, tales como blanqueo de papel, procesamiento de alimentos, industria textil, biosensores enzimáticos, etc. [4]. Por ello, en este trabajo se estudiaron superficies de carbono modificadas con Boltorn® H30 con cobre incorporado electroquímicamente, evaluándose la morfología superficial y las propiedades electrocatalíticas de la plataforma desarrollada para la detección de peróxido de hidrógeno. Estos materiales se han caracterizado mediante diferentes técnicas espectroscópicas (Infrarrojo, Raman), microscópicas (Microscopía de Fuerza Atómica, Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrómetro Dispersivo en Energía) y electroquímicas (Voltamperometría Cíclica, Cronoamperometría y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica).

Referencias

- [1] Astruc, D. (2010). *Chemical Reviews*, 110, 1857-1959.
- [2] Jikei, M. (2001). *Progress in Polymer Scienc*, 26, 1233-1285.
- [3] Sekowski, S. (2013). *Colloids and Surfaces A*, 417, 170-178.
- [4] Cheng, H. (2014). *Electrochemistry Communications*, 40, 38-41.



Diseño de biosensores de glucosa a partir de hidrogeles de laponita y copolímeros bioinspirados

Gavilán Arriazu, E M¹*; Paz Zanini, V I¹; Martino, D M²;
López de Mishima, B¹; Borsarelli, C D¹

1. Laboratorio de Sistemas Nanoestructurados y Electroquímica (LASNE), Centro de Investigaciones y Transferencia de Santiago del Estero (CITSE-CONICET), Instituto de bionanotecnología (INBIONATEC), Facultad de Agronomía y Agroindustrias (FAyA), Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), RN 9, Km 1125. Villa El Zanjón. (CP 4206) - Santiago del Estero, Argentina.
2. Instituto de Física del Litoral (IFIS-CONICET-UNL) Guemes 3450, Santa Fe, 3000, Argentina

*e-mail: maxigavilan@hotmail.com

Desde hace algunos años los hidrogeles compuestos por laponita han sido utilizados en la inmovilización de iones inorgánicos y proteínas. Estos geles funcionan en ambientes altamente hidrofílicos y biocompatibles, característica que los transforma en materiales sumamente adecuados para la inmovilización de enzimas y su posterior utilización en el diseño y desarrollo de biosensores [1,2]. Por su parte, los copolímeros policatiónicos de vinil-bencil-timina (VBT) y cloruro de vinil-bencil-trietilamonio (VBA) son solubles en agua y constituyen una alternativa para actuar como agentes estabilizantes en la preparación de los hidrogeles de arcilla laponita [3].

En el presente trabajo se investigaron las condiciones óptimas para la inmovilización de la enzima Glucosa Oxidasa (GOx) en hidrogeles de laponita y el copolímero VBT-VBA. Se evaluó el efecto de la relación molar de monómeros VBT y VBA en la inmovilización y actividad enzimática y se determinaron los parámetros analíticos más relevantes. Se detectó y cuantificó el sustrato en muestras de leche.

Se evaluaron las condiciones experimentales óptimas para inmovilizar la enzima glucosa oxidasa en el hidrogel formado por laponita y copolímero VBT-VBA sobre un electrodo de carbono vítreo y se determinaron los parámetros analíticos (sensibilidad, límite de detección, rango de linealidad, estabilidad) del biosensor resultante. Las condiciones de la inmovilización se evaluaron por espectroscopía de impedancia electroquímica y cronoamperometría, mientras que los parámetros analíticos se determinaron por cronoamperometría y voltametría cíclica.

El biosensor que presenta las mejores características analíticas es aquel formado por el hidrogel y el copolímero con mayor proporción de VBA, obteniéndose parámetros analíticos que se destacan en comparación con otros previamente informados en bibliografía [4]. La cuantificación de glucosa en muestras de leche dio resultados acordes a lo informado en las tablas nutricionales de la marca comercial utilizada.

Referencias

- [1] Shan D., Zhang J, Xue H., Ding S., Cosnier S. (2010). *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1427–1433.
- [2] Paz Zanini V.I. Comportamiento electroquímico de electrodos enzimáticos aplicables a los alimentos. 2008. Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de ciencias químicas.
- [3] Barbarini A. L., Estenoz D. A, Martino D. M. (2010). *Macromolecular Reaction Engineering*, 4, 453–459.
- [4] Cosnier ., Mousty C., Gondran C., Lepellec A. (2006). *Materials Science and Engineering C*, 26, 442-447.

Funcionalización covalente de nanotubos de carbono de pared sencilla con politirosina. Caracterización y aplicaciones analíticas para la cuantificación de polifenoles

Eguílaz, M.^{1*}, Gutierrez A.¹, Gutierrez, F.¹, Gonzalez-Dominguez, J.M.², Ansón-Casos, A.², Hernández-Ferrer, J.², Ferreyra, N.¹, Martínez, M.T.², Rivas, G.^{1*}

1. INFIQC, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba, Argentina.
2. Grupo de nanoestructuras de carbono y Nanotecnología. Departamento de Nanotecnología. Instituto de Carboquímica (CSIC), 50018 Zaragoza, España.

*e-mail: mrubio@fcq.unc.edu.ar; grivas@fcq.unc.edu.ar

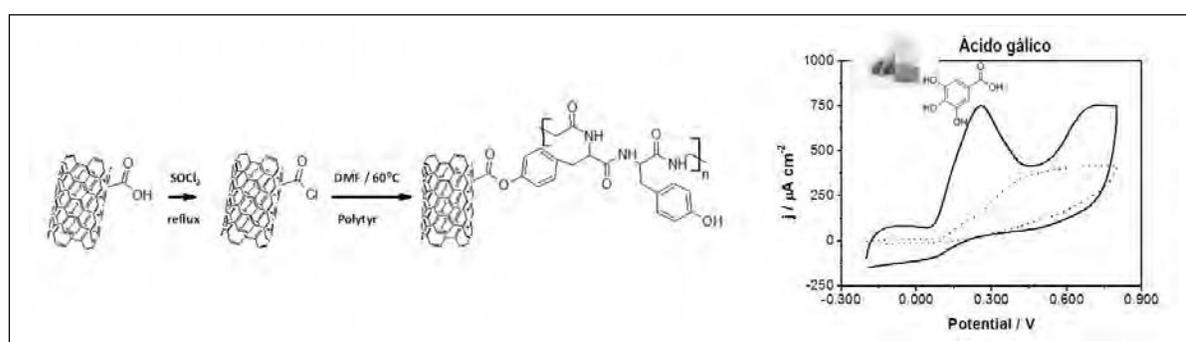
La necesidad de contar con plataformas (bio)sensores sensibles, sencillas, miniaturizadas, de bajo coste y rápidas que permitan la detección y cuantificación “in situ” de especies de interés constituye el principal reto de la Química Bioelectroanalítica moderna [1]. Las propiedades únicas de los nanotubos de carbono (CNTs) han hecho de estos un excelente componente para el desarrollo de (bio)sensores electroquímicos con sensibilidad, selectividad y estabilidad mejoradas. Sin embargo, el principal problema del uso de CNTs en la preparación de (bio)sensores electroquímicos es su insolubilidad en diversos solventes debido a que su estructura π -conjugada favorece las interacciones entre sí mediante fuerzas de van der Waals [2]. En este sentido, la funcionalización covalente de CNTs constituye una interesante alternativa para mejorar su compatibilidad con el solvente y conferir propiedades diferentes según la estrategia empleada [3].

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) funcionalizados covalentemente con politirosina (SWCNT-Polytyr). Se preparó una dispersión de SWCNT-Polytyr evaluándose el efecto del solvente, la cantidad de SWCNT-Polytyr y el tiempo de sonicado en la estabilidad de la dispersión y su respuesta electroquímica empleando ácido ascórbico (AA) como marcador. Se seleccionaron como condiciones óptimas la dispersión de 1.0 mg mL⁻¹ SWCNT-Polytyr en 50:50 (v/v) etanol:agua y aplicación de ultracavitación con sonda ultrasónica durante 10 min. Se comparó la *performance* analítica de la plataforma preparada por deposición de la dispersión de SWCNT-Polytyr sobre electrodos de carbono vítreo (GCE/SWCNT-Polytyr), con la de estructuras análogas empleando SWCNTs sin funcionalizar (GCE/SWCNT), empleando AA y H₂O₂ como marcadores.

La plataforma GCE/SWCNT-Polytyr permitió la cuantificación altamente sensible de ácido gálico con los siguientes parámetros analíticos: sensibilidad (514 ± 6) mA M⁻¹ cm⁻², intervalo lineal entre 5.0x10⁻⁷ y 3.1x10⁻⁴ M y límite de detección de 8.8x10⁻⁹ M. El sensor se empleó exitosamente para la determinación del contenido total de polifenoles en diferentes muestras de té.

Referencias

- [1] Labib, M.; Berezovski, M. V. (2015). *Biosensors Bioelectronics*, 68, 83-94.
- [2] Kim, S. W.; Kim, T.; Kim, Y. S.; Choi, H. S.; Lim, H. J.; Yang, S. J., Park, C. R. (2012). *Carbon* 50, 3-33.
- [3] Gasnier, A.; González-Domínguez, J. M.; Ansón-Casas, A.; Hernández-Ferrer, J.; Pedano, M. L.; Rubianes, M. D.; Martínez, M. T.; Rivas, G. (2014). *Electroanalysis*, 26, 1676-1683.



Dispersión de nanotubos de carbono en citocromo c: Transferencia directa de electrones y actividad bioelectrocatalítica hacia H₂O₂

Eguílaz, M^{*}; Gutiérrez, A.; Rivas, G^{*}

INFIQC, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba, Argentina.

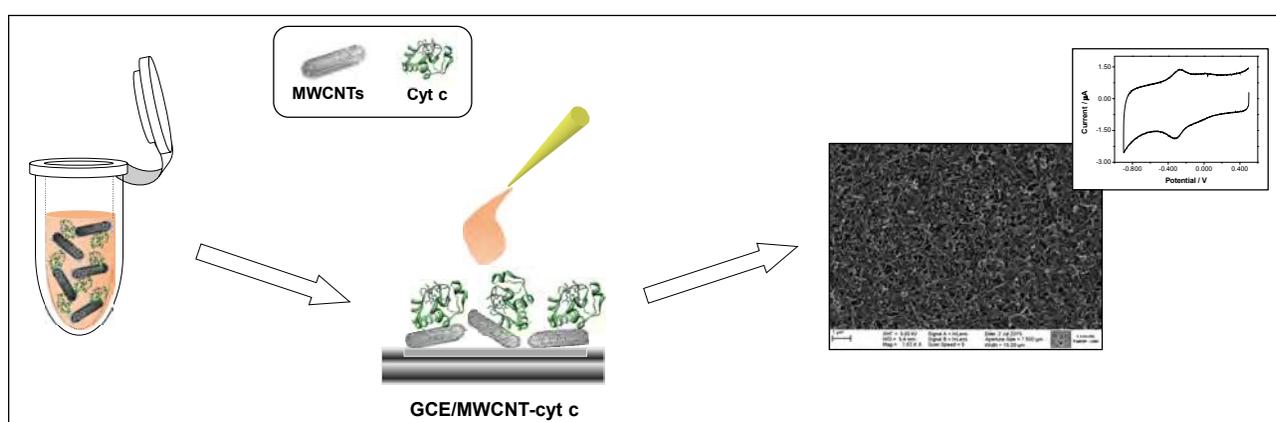
*e-mail: mrubio@fcq.unc.edu.ar; grivas@fcq.unc.edu.ar

El principal problema del empleo de nanotubos de carbono (CNTs) para preparar (bio)sensores electroquímicos es la falta de solubilidad que estos tienen en la mayoría de los solventes orgánicos e inorgánicos debido a su tendencia a formar agregados como consecuencia de su estructura π -conjugada [1]. En este sentido, la funcionalización no covalente ha suscitado un gran interés, permitiendo no sólo mejorar la eficiencia de dispersión de los CNTs preservando su estructura electrónica, sino también confiriendo propiedades particulares a los nanomateriales [2].

En este trabajo se propone una nueva plataforma bioanalítica basada en la modificación de carbono vítreo con una dispersión de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) empleando citocromo c (Cyt c) como agente dispersante. La eficiencia de la dispersión resultante se evaluó empleando espectroscopia UV-vis, microscopia de barrido electrónico (SEM) y voltamperometría cíclica. Se evaluó el efecto que tiene la relación MWCNT/proteína, el tiempo de sonicado y la concentración de proteína en la estabilidad de la dispersión y en su respuesta electrocatalítica hacia H₂O₂. La dispersión óptima se obtuvo con 1.0 mg mL⁻¹ de MWCNT y 0.06 mg mL⁻¹ de Cyt c preparado en agua desionizada aplicando ultracativación durante 5.0 min. El íntimo contacto de la proteína con los MWCNT permitió una gran mejoría en la eficiencia de la transferencia de carga. El uso de electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con la dispersión MWCNT-Cyt c permitió la detección amperométrica de H₂O₂ a -0.100 V con una sensibilidad de (43 ± 1) mA M⁻¹ cm⁻², un intervalo lineal entre 1.0x10⁻⁶ y 1.6x10⁻⁴ M y un límite de detección de 1.5x10⁻⁷ M. La bioplataforma desarrollada representa una alternativa con enorme potencial para el desarrollo de diferentes biosensores multienzimáticos basados en enzimas oxidasas con sensibilidad y selectividad mejoradas.

Referencias

- [1] Labib, M.; Berezovski, M. V. (2015). *Biosensors Bioelectronics*, 68, 83-94.
[2] Gutierrez, F.; Rubianes, M.D.; Rivas, G.A. (2012). *Sensors and Actuators B*, 161, 191-197.



Determinación electroanalítica simultánea de ácido ascórbico, dopamina y ácido úrico empleando herramientas quimiométricas

Granero, A. M.^{1,*}; Pierini, G. D.^{1,#}; Robledo, S. N.²; Di Nezio, M. S.³; Fernández, H.¹; Zon, M. A.¹

1. Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N° 3. (5800) – Río Cuarto, Argentina.
2. Departamento de Tecnología Química. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Río Cuarto. Argentina.
3. Departamento de Química. INQUISUR. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca, Argentina.

*e-mail: agranero@exa.unrc.edu.ar ; # gpierini@exa.unrc.edu.ar

El ácido ascórbico (AA), la dopamina (DO) y el ácido úrico (AU), que usualmente coexisten en matrices biológicas, son consideradas moléculas cruciales de procesos fisiológicos en el metabolismo humano [1]. La determinación simultánea de AA, DO y AU es muy importante para investigar sus funciones fisiológicas y el diagnóstico de enfermedades. Su determinación simultánea no es simple de realizar, no sólo por las interacciones que se presentan entre estos analitos sino con otras moléculas, que normalmente coexisten en las muestras que los contienen, como son: l-cisteína, glucosa, glutatión, alanina y ácido cítrico [2,3].

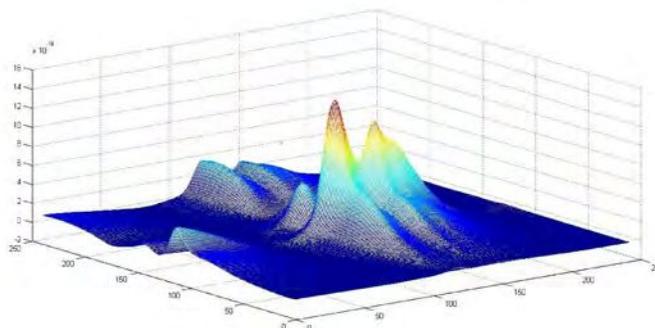
En este trabajo se estudia la determinación simultánea de AA, DO y AU en muestras de suero humano. El método que se propone consiste en el empleo de la técnica electroquímica de voltamperometría de onda cuadrada (VOC) sobre electrodos de carbono vítreo (CV) modificados con óxido de grafeno parcialmente reducido electroquímicamente (OGPRE) para la determinación de estos analitos.

Debido a que estas moléculas presentan, sobre este tipo de electrodos, no sólo señales oxidativas superpuestas, sino que hay fuertes interacciones entre ellas, se recurrió al uso de herramientas quimiométricas basadas en datos multivarias. La utilización de este tipo de herramientas permite la determinación de los analitos de interés en presencia de interferentes no modelados (ventaja de segundo orden) [4].

Los algoritmos *Unfolded partial least squares/residual bilinearization* (U-PLS/RBL), *Multidimensional partial least squares/residual bilinearization* (N-PLS/RBL) y *Multivariate curve resolution alternating least squares* (MCR-ALS) fueron los empleados para el modelado de los datos generados mediante VOC. Las mejores predicciones se obtuvieron con U-PLS/RBL.

Referencias

- [1] Li, X.-B.; Rahman, M.; Xu, G.-R.; Lee, J.-J. (2015) *Electrochim. Acta*, 173, 440–447.
- [2] Yang, Y. J. (2015) *Sens. Act. B* 221, 750–759.
- [3] Abdelwahab, A. A.; Shim, Y.-B. (2015) *Sens. Act. B* 221, 659–665.
- [4] Escandar, G. M.; Goicoechea, H. C.; de la Peña, A. M.; Olivieri, A. C. (2014) *Anal. Chem. Acta*, 806, 89-26.



Determinación de estrona en muestras de agua mediante el empleo de un inmunosensor electroquímico

Monerris, M. J., D'Eramo F., Zon, M.A., Fernández, H., Molina, P. G.*

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N° 3. (5800). Río Cuarto, Argentina.

*e-mail: pmolina@exa.unrc.edu.ar

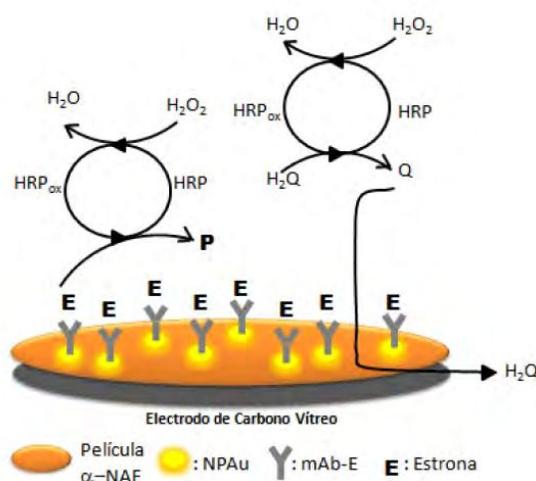
Los esteroides son compuestos orgánicos naturales presentes en animales, plantas y microorganismos. Si bien las hormonas esteroides juegan un rol importante en la reproducción humana y en el tratamiento de enfermedades, ellas también causan una seria toxicidad ambiental y constituyen un riesgo para la salud [1]. Tanto los estrógenos naturales como los sintéticos son conocidos por ser compuestos disruptores endócrinos (CDE), los cuales pueden interferir en el sistema hormonal endógeno de los mamíferos, produciendo efectos adversos. En las últimas décadas se han desarrollado inmunoensayos para la determinación de hormonas en fluidos humanos y animales [2], y en muestras ambientales [3], así como también, métodos cromatográficos. Estos últimos son, en general, costosos, implican el empleo de solventes orgánicos y, generalmente, requieren la derivatización de la muestra previo al análisis.

Por ello, existe la necesidad de desarrollar métodos simples, selectivos, económicos y cuyos límites de detección (LD) comprendan las concentraciones de interés clínico y ambiental.

La determinación de estrona (E) fue lograda mediante la construcción de un inmunosensor electroquímico, basado en la modificación de un electrodo de carbono vítreo (ECV) mediante la electrodeposición de un polímero conductor de α -naftilamina (poli- α -NAF) y nanopartículas de oro (GC/poli- α -NAF/NPAu). Luego, el anticuerpo monoclonal anti- estrona (mAb-E) fue inmovilizado sobre la plataforma analítica para la subsiguiente inmovilización del antígeno (E). La curva de calibración exhibió un amplio intervalo de detección, comprendido entre $0,1-1 \times 10^4$ pg mL⁻¹ y se obtuvo un LD 0,061 pg mL⁻¹. El inmunosensor exhibió una estabilidad de 15 días. Además, fue posible la reutilización del dispositivo para alrededor de 40 medidas, empleando una solución reguladora de glicina de pH 2 para romper la formación del inmuno-complejo. En los ensayos de reactividad cruzada no se observó interferencia de moléculas como 17 β -estradiol, progesterona y estriol y se realizó la detección de estrona adicionada "ex-profeso" en muestras de agua.

Referencias

- [1] T. A. Pagonis, N. V. Angelopoulos, G. N. Koukoulis, C. S. Hadjichristodoulou, Eur. Psychiatry, 2006, Vol. 21, Pág. 551.
- [2] M. J. Monerris, F. J. Arévalo, H. Fernández, M. A. Zon, P. G. Molina, Sens. Actuat. B-Chem. 208 (2015) 525–531.
- [3] Y. Goda, M. Hirobe, A. Kobayashi, S. Fujimoto, M. Ike, M. Fujita, Y. Okayasu, H. Tanaka, Proceedings of the IWA Second World Water Congress on Efficient Water Management, 2001.



Detección electroquímica de *Escherichia coli* enterotoxigénica en muestras de materia fecal porcina

Tarditto, L V^{1*}; Arévalo, F J¹; Vettorazzi, N R¹; Zon, M A¹; García Ovando, H²; Fernández, H¹

1. Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales.
 2. Dpto. de Clínica Animal, Facultad de Agronomía y Veterinaria.
- Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N°3 (5800). Río Cuarto, Córdoba.

*e-mail: ltarditto@exa.unrc.edu.ar

En la especie porcina, *Escherichia coli* enterotoxigénica F4 (K88) (ETEC) es uno de los principales agentes etiológicos involucrados en las diarreas neonatal y postdestete, que generan importantes pérdidas económicas debido a las altas tasas de mortalidad y morbilidad [1]. En el entorno del cerdo, las bacterias ETEC se diseminan por medio de las heces y el alimento o el agua contaminados con heces [2]. Por lo tanto, el análisis en muestras de materia fecal podría ser un método no invasivo de gran utilidad para realizar el monitoreo diagnóstico de los establecimientos productivos. El objetivo de este trabajo es detectar y cuantificar la presencia de ETEC en muestras de materia fecal porcina de manera rápida, simple y económica. Para esto, se utiliza un sensor electroquímico que consiste en un electrodo de carbono vítreo modificado con 20 μL de una dispersión de nanotubos de carbono de pared múltiple (1 mg mL^{-1}), en solución acuosa conteniendo 1 % de nafión.

Para la preparación de las muestras se analizaron varios procedimientos que consistieron en diluciones en solución amortiguadora de fosfatos 10 mM (SAF), centrifugados breves e inactivación del sobrenadante en autoclave (40 min a $121 \text{ }^\circ\text{C}$). Mediante agregados sucesivos de distintos volúmenes de suspensiones puras de ETEC de concentración conocida, preparadas en SAF e inactivadas en autoclave, se realizó una curva de calibrado en las muestras.

La detección se realizó mediante voltamperometría de onda cuadrada, y se observó un pico de oxidación irreversible a un potencial cercano a $0,67 \text{ V}$. Se optimizó el tiempo de preconcentración (t_{pr}), donde la mejor respuesta se obtuvo para un t_{pr} de 10 min, bajo convección forzada. De esta forma, se observó la respuesta electroquímica en muestras de materia fecal diluidas 1/5000 en SAF con concentraciones de ETEC comprendidas en el intervalo de $2,00 \times 10^3 - 2,00 \times 10^7 \text{ UFC mL}^{-1}$.

Referencias

- [1] Nagy, B.; Fekete, P.Z. (1999). *Vet. Res.*, 30, 259-284.
- [2] Bertschinger, H. U., Fairbrother, J.M. (1999). *Diseases of swine*, 8, 441-454.

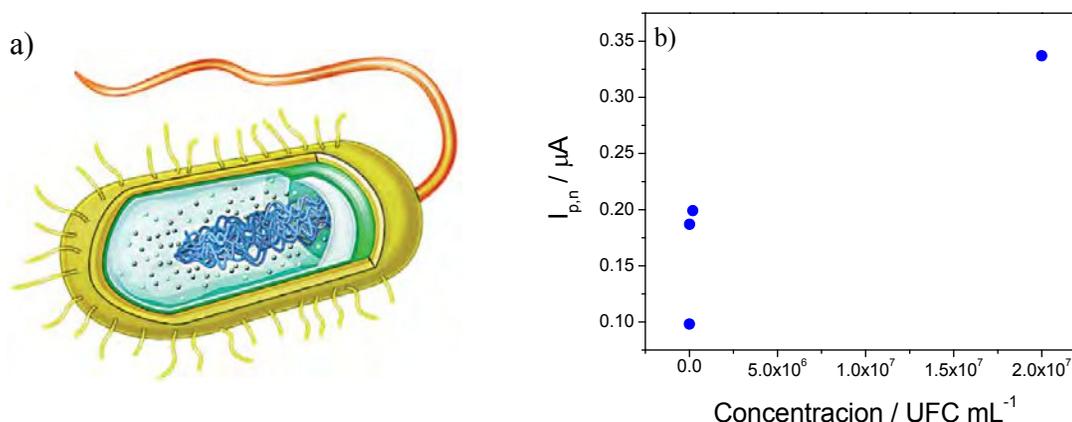


Figura 1. a) Esquema de *Escherichia Coli* F4 (K88) (ETEC). b) Curva de calibrado realizada en muestras de materia fecal porcina utilizando un sensor electroquímico de carbono vítreo modificado con dispersiones de nanotubos de carbono de pared múltiple en agua y nafión.

Desarrollo de un magneto-inmunosensor electroquímico para la detección de *Escherichia coli* F4 (K88) (ETEC)

Tarditto, L V^{1*}; Arévalo, F J¹; Vettorazzi, N R¹; Zon, M A¹, García Ovando, H²; Fernández, H¹

1. Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N°3 (5800). Río Cuarto, Córdoba.
2. Dpto. de Clínica Animal, Facultad de Agronomía y Veterinaria, Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N°3 (5800). Río Cuarto, Córdoba.

*e-mail: ltarditto@exa.unrc.edu.ar

La detección de microorganismos patógenos se realiza mediante técnicas convencionales basadas en cultivos, técnicas moleculares y métodos inmunológicos [1]. Si bien cada técnica tiene numerosas ventajas, la aplicación en diagnósticos de rutina se ve limitada principalmente por el tiempo y los costos [2]. Por otra parte, ETEC es uno de los principales agentes etiológicos involucrados en infecciones que generan importantes pérdidas económicas en establecimientos de producción porcina.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un inmunosensor electroquímico que permita detectar ETEC de manera selectiva, simple, rápida y económica. Para ello se utilizaron electrodos de carbono de capa impresa (ECI) y partículas magnéticas conjugadas con anticuerpos anti-ETEC. La detección electroquímica se basó en la actividad de la β -galactosidasa (β -Gal), enzima producida naturalmente por *E. coli*. La hidrólisis del sustrato p-aminofenil- β -D-galactopiranosido (PAFG), catalizada por la β -Gal, genera el producto electroactivo p-aminofenol (PAF), el cual es oxidado sobre la superficie del electrodo empleando voltamperometría de onda cuadrada (VOC).

Se utilizaron suspensiones puras de ETEC, preparadas en solución amortiguadora de fosfatos 10 mM, a las cuales se les realizó un enriquecimiento utilizando isopropyl- β -D-1-tiogalactopiranosido 0,5 mM (IPTG), para inducir la expresión de genes que codifican la β -Gal. La sensibilidad se incrementó utilizando sulfato de polimixina B como permeabilizador ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$). Las concentraciones del sustrato PAFG y del anticuerpo de captura fueron 1 mg mL^{-1} y $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente.

Se optimizaron el tiempo necesario para que el metabolismo bacteriano produzca una cantidad detectable de PAF (30 min) y el tiempo de permeabilización (20 min). Se realizó una curva de calibrado en el intervalo de concentración comprendido entre $1,53 \times 10^3 - 1,53 \times 10^7 \text{ UFC mL}^{-1}$ y el límite de cuantificación (LC) fue $1,53 \times 10^3 \text{ UFC mL}^{-1}$. El LC es inferior a la mayoría de los trabajos publicados, y presenta la ventaja de una gran selectividad.

Referencias

- [1] Syed, M.A. (2014). *Biosens. Bioelectron.* 51, 391-400.
[2] Toze, S. (1999). *Water Res.* 33, 3545 – 3556.

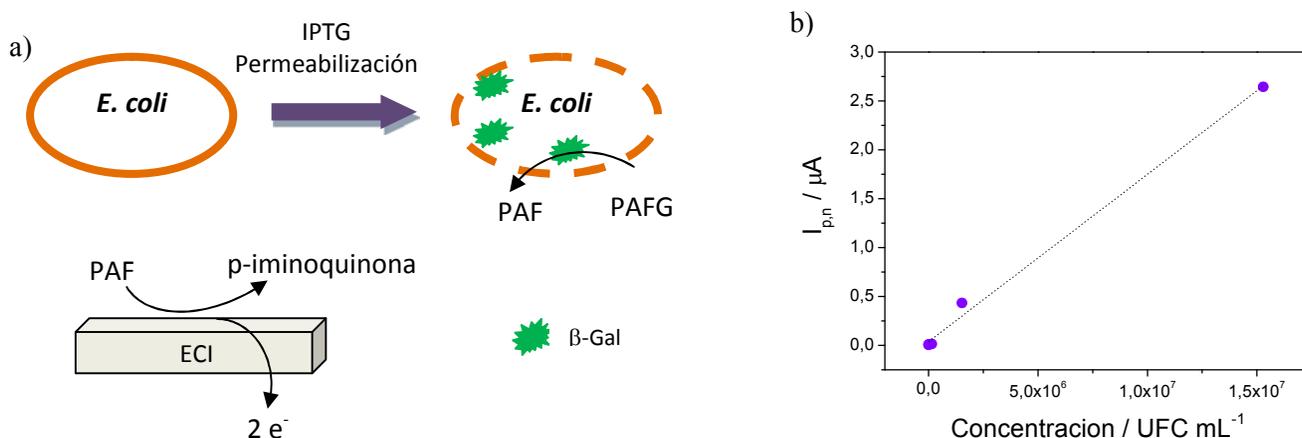


Figura 1. a) Esquema del procedimiento para la detección de ETEC en base a la actividad de β -Gal. b) Curva de calibrado realizada en suspensiones puras de ETEC utilizando el magneto-inmunosensor electroquímico.

Nanocompuesto a base de nanotubos de carbono y quitosán para la cuantificación de paracetamol

Garza Durán, E.¹; Colunga Urbina, E. M.¹; Illiná, A.¹; Segura Ceniceros, E. P.¹; Zon, M.A.²; Fernández, H.²; Alonso Lemus, I. L.³; Sandoval-Cortés, J.^{1*}

1. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. V. Carranza e Ing. José Cárdenas Valdés, C.P. 25280, Saltillo Coahuila, México.
2. Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N° 3. (5800) – Río Cuarto, Argentina.
3. Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV-Saltillo), Departamento de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Av. Industria Metalúrgica 1602, C.P.25900, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Coahuila, México.

*e-mail: josesandoval@uadec.edu.mx

El paracetamol es uno de los fármacos legales más utilizados en México como medicamento de libre venta, es utilizado como analgésico y antipirético, además tiene un bajo costo, lo cual lo hace atractivo para los consumidores y para los fabricantes [1]. Las técnicas utilizadas actualmente para su análisis son la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR), espectrometría y la titulación [2], las cuales requieren un alto consumo de reactivos y un tiempo de preparación de las muestras elevado [3].

El presente trabajo muestra los resultados de la optimización de una dispersión de nanotubos de carbono (NTC) con quitosán (QUIT), para la modificación de electrodos de carbón vítreo, con la finalidad de obtener una alternativa para la cuantificación del paracetamol en formas farmacéuticas. El estudio contempló en una primera etapa la variación de la proporción entre los NTC y el QUIT, esta mezcla fue sometida a ultrasonido (US) manteniendo el tiempo de este último. Una vez optimizada la proporción de NTC/QUIT se estudió el efecto del tiempo de US para lograr la mejor dispersión. En la evaluación mencionada se empleó el par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ del cual se conocen bien los parámetros electroquímicos. Una vez optimizada la dispersión de NTC/QUIT se procedió a la evaluación del proceso de oxidación sobre esta; siendo la molécula del paracetamol y el monómero empleado susceptibles de procesos ácido-base se llevó a cabo el estudio por voltamperometría cíclica en diferentes valores de pH empleando una solución amortiguadora de fosfatos, los resultados muestran un cambio marcado en el potencial de pico anódico del paracetamol y un desarrollo de corriente máxima a pH cercano a la neutralidad de la solución. Por los resultados obtenidos se puede concluir que los electrodos de carbón vítreo modificados con nanocompuestos a base de NTC/QUIT son una oportunidad real como alternativa en el desarrollo de nuevos métodos para llevar a cabo la cuantificación de paracetamol presente en formas farmacéuticas con fines de control de calidad.

Referencias

- [1] Warwick, C., (2008), Journal of the Royal Society for the Promotion of Health, 128, 320-323.
- [2] Beitollahi, H.; Mohadesy, A.; Mostafavi, M.; Karimi-Maleh, H.; Baghayeri, M.; Akbari, A. (2014), Ionics, 20, 729-737.
- [3] Espinosa, M.; Ruiz A.; Sánchez, F.; Ojeda, C. (2006), Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 42, 291-321.



Biosensor amperométrico basado en peroxidasas de soja y óxido de grafeno reducido para la detección de la micotoxina esterigmatocistina.

Díaz Nieto, C H^{*}; Granero, A M; Fernández, H; Zon, M A

Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N° 3. (5800) – Río Cuarto, Argentina.

*e-mail: cdiaznieto@exa.unrc.edu.ar

Esterigmatocistina (EST) presenta una estructura similar a aflatoxina B1 (AFB1) y es precursora de esta [1]. EST es clasificada como carcinógeno 2B por la IARC, siendo la cantidad admisible en humanos de 8 µg/Kg de peso corporal por día para un adulto de 70 Kg [2]. El método analítico más usado para cuantificar EST es HPLC, con diferentes tipos de detectores [3]. El principal inconveniente de este tipo de métodos son el tiempo de análisis y el costo elevado del equipamiento utilizado. Un método de detección alternativo, más rápido y económico, es el uso de biosensores electroquímicos. Uno de los materiales más ampliamente usado en la construcción de biosensores es el óxido de grafeno reducido (OGR), que ofrece una mejor respuesta electroquímica que el carbono vítreo (CV), el grafito y el óxido de grafeno (OG) [4].

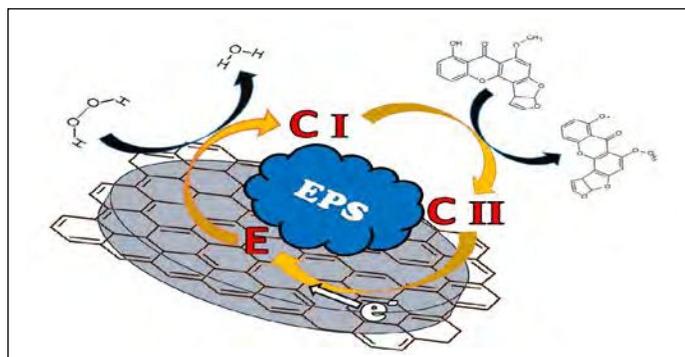
En este trabajo se discute el desarrollo de un biosensor enzimático de tercera generación para la cuantificación de EST, empleando como elemento de bio-reconocimiento las enzimas peroxidasas de soja (EPS). El OGR se sintetizó a través de la reducción química de OG con hidracina [5]. Una mezcla del OGR y la EPS en solución reguladora de fosfato (SRF) 0,1 M (pH 7) fue depositada sobre la superficie del electrodo de CV y se secó a 35°C.

El electrodo CV/OGR/EPS fue empleado para cuantificar EST en SRF 0,1 M (pH 7) en presencia de una concentración constante de peróxido de hidrogeno [6], usando amperometría a potencial controlado como técnica electroquímica. Se obtuvo una relación lineal entre la corriente de estado estacionario y la concentración de EST en el intervalo de 0,04 a 2,5 ppm, con un límite de detección de 0,01 ppm.

El biosensor construido fue estable, reproducible, con tiempos de respuesta cortos, proponiéndose así su uso para la cuantificación de EST en muestras reales.

Referencias

- [1] Betina, V. Mycotoxins: Chemical, Biology and environmental Aspects, Elsevier, 1989.
- [2] EFSA Journal 11 (2013) 3254.
- [3] Versilovskis, A., De Saeger, S. (2010) Mol. Nutr. Food Res. 54, 136-147.
- [4] Ambrosi, A., Bonanni, A., Sofer, Z., Cross J.S., Pumera M. (2011) Chem. Eur. J. 17, 10763-10770.
- [5] Guo, Y., Guo, S., Ren, J., Zhai, Y., Dong S., Wang E. (2010) ACS Nano 4, 4001-4010.
- [6] Ruzgas T., Gsöregi E., Emnéus J., Gorton L., Marko-Varga G. (1996) Anal. Chim. Acta 330, 123-138.



Electrodoscompósito de carbono conteniendo carbono vítreo y nanopartículascore-shell (Cu@Pt-Pd): comportamiento electroquímico y aplicaciones analíticas.

Giordana, I S¹; Fuertes, VC¹; Alvarez, A²; Sieben, J M²;
Rubianes, M D¹; Rivas G A¹; Gutierrez F A^{1*}

1. INFIQC. Departamento de Fisicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad Universitaria. X5000HUA. Córdoba. Argentina.
2. Instituto de IngenieríaElectroquímica y Corrosión, Universidad Nacional del Sur, B8000CPB. Bahía Blanca, Argentina.

*e-mail: fgutierrez@fcq.unc.edu.ar

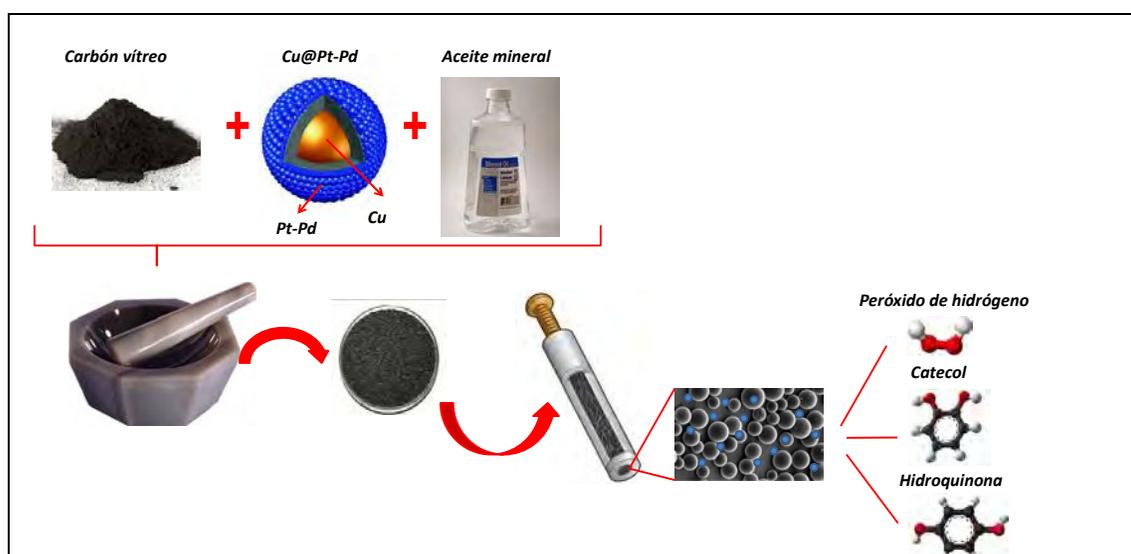
Las nanopartículas (NPs) han recibido gran atención debido a sus propiedades, que las diferencian del material macizo. Las NPs tipo “core-shell” ofrecen nuevas propiedades, debido a la conjunción de las características individuales de los elementos constituyentes en escala nanométrica.

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es ampliamente utilizado en la industria alimenticia, farmacéutica, clínica, y participa en numerosas rutas metabólicas, por lo que reviste interés su cuantificación. Si bien la cuantificación electroquímica de H₂O₂ ha sido muy utilizada, hay un gran interés en el desarrollo de nuevas alternativas. Una manera muy novedosa de mejorar la transferencia electrónica de H₂O₂ es la modificación superficial de electrodos sólidos con diferentes nanoestructuras que permitan incrementar la sensibilidad en su detección.

En este trabajo se caracterizó y optimizó un nuevo material de electrodo basado en el uso de compósitos conteniendo carbono vítreo y NPstrimetálicas “core-shell” Cu@Pt-Pd para lograr mediante electrocatálisis la cuantificación altamente sensible de H₂O₂.

El compuesto (CPE) se preparó por mezcla mecánica de microesferas de carbón vítreo y aceite mineral en una relación en masa 9/1 y diferentes porcentajes de Cu@Pt-Pd entre el 2,5y 25,0 %p/p. Se realizó la caracterización superficial de los compósitos mediante SEM y DRXP.

Se comparó la respuesta electrocatalítica hacia la oxidación y reducción de H₂O₂ sobre CPE, CPE-Cu@Pt-Pd, CPE-Pt y CPE-Pd, mediante estudios por voltamperometría cíclica, amperometría, espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización. Se obtuvo una performance electroquímica superior para CPE-Cu@Pt-Pd, siendo más marcado para el proceso de reducción de H₂O₂. Se observó disminución en el potencial onsetsy en las resistencias de transferencia de carga, incremento de las corrientes máximas y las sensibilidades para la reducción de H₂O₂. Estos resultados indican que hay un sinergismo por parte del nanomaterial híbrido, efecto responsable de la mejora en la transferencia electrónica. Se cuantificó H₂O₂ en muestras reales encontrándose excelentes acuerdos con lo informado por los fabricantes.



Diseño de alternativas sencillas para la determinación de la integridad de microorganismos: Determinaciones espectrofotométricas y bioelectroquímicas del consumo de la fuente de carbono en medios de cultivo.

Lugo, T.¹; Ribone, M.E.¹; Franceschelli J.²; Marcipar, I.S.³; Morbidoni, H.R.² y Lagier, C.M.^{1*}

1. IQUIR, Unidad Analítica, Fac. Cs. Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR. Rosario -2000-
2. Laboratorio de Microbiología Molecular, Cátedra Microbiología, Fac. Cs. Médicas, UNR., Rosario -2000-
3. LTI, Laboratorio de Tecnología Inmunológica, Fac. de Bioquímica y Cs. Biológicas, UNL. Santa Fe -3000-

*e-mail: clagier@fbioyf.unr.edu.ar; lagier@iquir-conicet.gov.ar

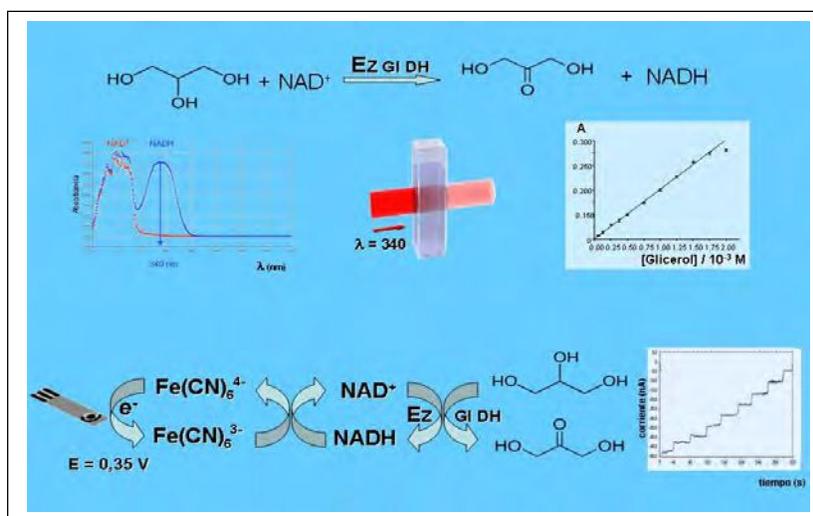
El desarrollo de nuevas metodologías de diagnóstico para diferenciar individuos inmunizados de aquellos con infección activa es tema de constante abordaje. La tuberculosis, infección causada por *Mycobacterium tuberculosis*, no se puede diagnosticar identificando anticuerpos (Acs) específicos, porque aún los individuos sanos presentan dichos Acs, producto de la inmunización por el Programa Nacional de Vacunación Obligatorio [1]. En ese caso, el estándar de oro es la detección del agente patógeno, aunque resulta complicada la confirmación temprana de la infección, dado el largo tiempo de reproducción del microorganismo. Por ello, se han propuesto alternativas que utilizan otras micobacterias relacionadas, cuyos tiempos de duplicación son cortos, verificándose su capacidad de formación de colonias, indicativa de su integridad y sólo posible ante la ausencia de *M. tuberculosis* en la muestra original [2]. Siguiendo ese modelo, proponemos evaluar, en medio Middlebrook 7H9, el consumo de glicerol, fuente de carbono utilizada por micobacterias. Diseñamos dos estrategias que permitirían evidenciar la presencia de micobacterias patógenas, verificando la concentración de glicerol por oxidación con la enzima glicerol deshidrogenasa (GIDH), que utiliza cofactor NAD⁺.

Una de las propuestas evalúa espectrofotométricamente la concentración de NADH. Se midió el incremento del cofactor reducido a tiempo fijo de incubación y se obtuvieron curvas de calibrado. Las cifras de mérito resultaron: rango de linealidad, 1×10^{-5} M- 5×10^{-4} M; límite de detección, 8×10^{-5} M; sensibilidad analítica, $2,8 \times 10^{-4}$ M⁻¹.

Un método alternativo consistió en la evaluación electroquímica de la concentración de glicerol, utilizando electrodos estampados de C modificados con la enzima GIDH. Se determinó el glicerol en medios de cultivo donde su concentración varió por consumo diferencial luego de incubar micobacterias íntegras, aptas para consumirlo, o imposibilitadas por infección con bacteriofagos específicos. Los resultados obtenidos permiten vislumbrar una aplicación de esta metodología bioelectroquímica para facilitar el diagnóstico de infección activa por micobacterias.

Referencias

- [1] Stella E., et al (2009) *Rev. Argent. Microbiol.* 41 45-55..
- [2] McNerney, R. et al (2004) *J. Clin. Microbiol.* 42, 2115–2120.



Biosensores para la detección de derivados fenólicos basados en actividad lacasa de dos isoformas de *Trametes Trogii*

Boron, I.^{1*}; Wirth, S.²; Battaglini, F.¹

1. INQUIMAE– Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires –CONICET– (1428) Buenos Aires; Argentina.
2. Laboratorio de Agrobiotecnología; Instituto de Biodiversidad y Biología Experimental y Aplicada, IBBEA. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires –CONICET– (1428) Buenos Aires; Argentina.

*e-mail: boron@qi.fcen.uba.ar

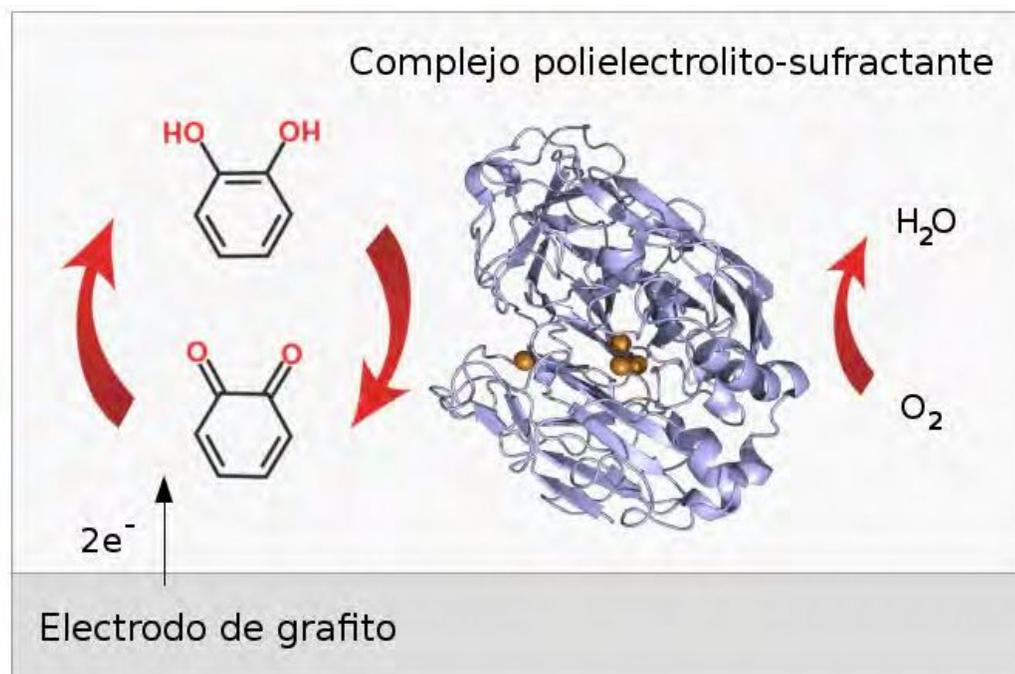
El fenol y sus derivados representan un conjunto de compuestos de gran relevancia en nuestras vidas que van desde señales químicas en nuestro sistema neuroendocrino a residuos de la actividad agrícola e industrial. Si bien existen métodos cromatográficos sensibles para la determinación de estos compuestos, la electroquímica ofrece oportunidades en el desarrollo de metodologías *in situ* de bajo costo para su uso en muestras acuosas naturales.

Las lacasas son un grupo de enzimas del tipo oxidoreductasa, capaces de oxidar compuestos fenólicos de diferente naturaleza. Una de sus variantes más comunes proviene del hongo *Trametes Trogii*, que a su vez posee cuatro isoformas para la misma enzima. La caracterización bioquímica previa de las mismas arrojó diferencias en su termoestabilidad, afinidad por diferentes sustratos, temperatura y pH óptimos.

Nuestro grupo viene realizando una serie de trabajos con el sistema polietilenimina-dodecilsulfato para la construcción de electrodos modificados, donde el complejo polielectrolito-surfactante sirve como andamiaje para sostener catalizadores y/o centros redox utilizados como mediadores.

En este trabajo se combina el complejo polielectrolito-surfactante con las isoformas 1 y 3 de la lacasa del hongo *Trametes Trogii*. Esta última es la encargada de oxidar el derivado fenólico vía catálisis enzimática para que luego el derivado quinónico sea reducido electroquímicamente obteniéndose un efecto amplificador dado por la regeneración del reactivo.

Los sistemas construidos se caracterizaron por técnicas bioquímicas y electroquímicas. Finalmente se estudió la sensibilidad en la detección de catecol y dopamina a pH 4.5 y 7. Los resultados indican que a pesar de que ambas isoenzimas poseen un pH óptimo moderadamente ácido el sistema permitió detectar ambos derivados fenólicos en el orden de los $\mu\text{mol/L}$ a pH fisiológico. La lacasa correspondiente a la isoforma 1 mostró mayor sensibilidad y menor límite de detección.



Detección amperométrica de quinolonas en agua sobre electrodos de trabajo modificados con Azul de Prusia

Kergaravat, S.^{1}; Althaus, R.²; Hernandez, S.¹.*

1. Laboratorio de Sensores y Biosensores, Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe -Argentina.
2. Cátedra de Biofísica, Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional del Litoral, Esperanza-Argentina.

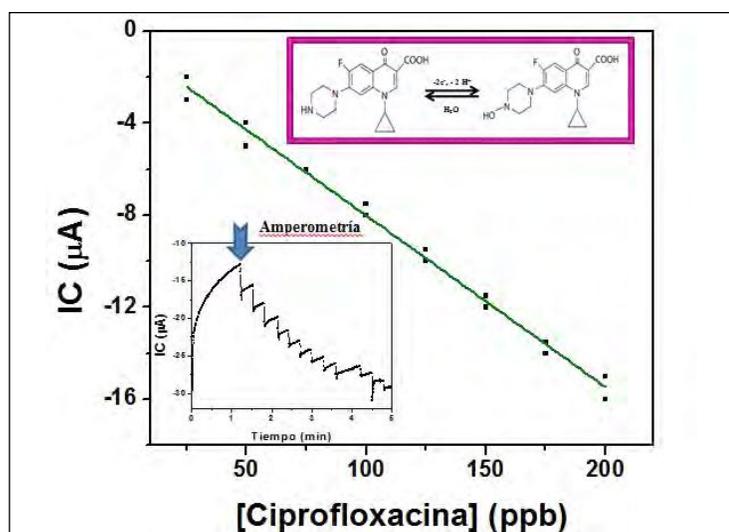
*e-mail: skergaravat@fbc.unl.edu.ar

Las quinolonas son un grupo importante de antibióticos sintéticos ampliamente usados para tratamiento de enfermedades en animales y humanos, como infecciones del tracto respiratorio y gastrointestinal. Su intenso uso veterinario, ha causado la detección de sus residuos en muestras medioambientales [1]. Muchas quinolonas son electroactivas, por lo que se han desarrollado diversos métodos con detección electroquímica [2], pero no ha sido documentada ninguna metodología en la cual la detección se realice sobre electrodos de trabajo modificados con Azul de Prusia (AP). AP tiene una alta eficiencia catalítica, comparable a un catalizador biológico [3].

En este trabajo se propone la detección electroquímica de siete quinolonas (ciprofloxacina, norfloxacina, enrofloxacin, danofloxacina, ofloxacina, sarafloxacina y marbofloxacina) en agua sobre electrodos de trabajo modificados con AP. La fina película de AP fue preparada mediante deposición química de FeCl_3 y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Las condiciones optimizadas fueron las concentraciones de FeCl_3 y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, el potencial aplicado en la amperometría: $1,3 \text{ V}$ y la técnica electroquímica: amperometría. Luego, curvas de calibración para las siete quinolonas fueron construidas y los límites de corte (LC) fueron calculados como 1,64 veces la desviación del blanco [4]. El LC de ciprofloxacina de 2 ppb fue seleccionado para el análisis de las muestras, debido a que es la quinolona mayoritariamente prescrita. Para la validación de la metodología, se realizaron estudios de precisión intra- e inter-ensayos y de interferencia en la detección de ciprofloxacina frente a otras familias de antibióticos (quinolonas, sulfonamidas, macrólidos, tetraciclinas y penicilinas). Posteriormente, se evaluaron muestras de agua provenientes de zonas ganaderas, expresando el resultado en ppb equivalentes a CIPRO, y se realizaron estudios de recuperación. Como conclusión, se desarrolló una metodología rápida, sensible y confiable para detectar quinolonas en muestras de agua de origen ganadero.

Referencias

- [1] Andreu, V.; Blasco, C.; Pico, Y. (2007) *Trend. Anal. Chem.*, 26, 534–556.
- [2] Bilibio, U.; de Oliveira L.H.; Souza Ferreira, V.; Gonçalves Trindade, M.A. (2014) *Microchem. J.* 116, 47–54.
- [3] Koncki, R. (2002) *Anal. Chem.* 32, 79–96.
- [4] IUPAC. (2002). *Analysis. Pure Appl. Chem.*, 74, 835–855.



Método impedimétrico para la cuantificación de glucosa basado en nanopartículas de níquel

Rinaldi, AL^{1, 2*}; Sassone, S¹; Carballo, R^{1, 2*}

1. Cátedra de Química Analítica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UBA. Junín 956, CABA, Argentina.
2. IQUIFIB - CONICET. Junín 956, CABA, Argentina.

*e-mail: alrinaldi@ffyb.uba.ar; rocar@ffyb.uba.ar

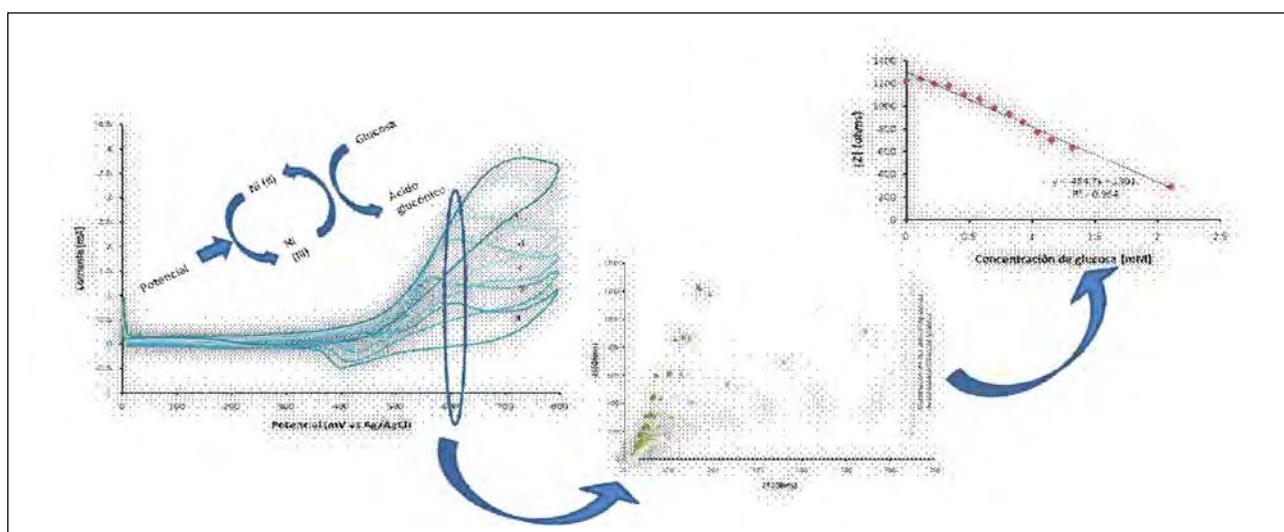
El desarrollo de sensores no enzimáticos para el monitoreo de la diabetes ha demostrado ser un área de gran interés debido a la mayor sensibilidad, reproducibilidad y versatilidad de los mismos [1]. En el presente trabajo se describe el desarrollo de un método electroquímico para su aplicación en un sensor no enzimático de glucosa. Dicho método se basa en la deposición de nanopartículas de níquel sobre electrodos de oro como fase de reconocimiento específica para el analito de interés [2]. La modificación de los electrodos se realizó por dos técnicas diferentes, obteniéndose electrodos con níquel como único elemento de respuesta (EAuNi(OH)₂), y electrodos donde se observa respuesta de oro y níquel (EAu(OH)Ni(OH)₂).

Ambos sistemas fueron evaluados, por Voltametría Cíclica (VC), en cuanto a su respuesta frente a concentraciones crecientes de glucosa. En las curvas obtenidas se evidencia el comportamiento catalítico típico, donde la glucosa es oxidada por el Ni (III), el cual es a su vez reducido, regenerando los sitios de Ni (II) [3]. Asimismo, se pudo observar un crecimiento de la señal de oro para el sistema EAu(OH)Ni(OH)₂. Las curvas de calibración obtenidas fueron $y = 0,357 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} x + 1,253 \text{ mA}$ con un $R^2 = 0,967$ para el sistema EAuNi(OH)₂, e $y = 0,204 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} x + 0,150 \text{ mA}$ con un $R^2 = 0,984$ para el sistema EAu(OH)Ni(OH)₂.

Finalmente, se evaluó la respuesta del sistema EAuNi(OH)₂ por medio de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). La curva de módulo de Z en función de la concentración de glucosa presentó una ecuación de regresión $y = -484,7 \Omega \cdot \text{mM}^{-1} x + 1301 \Omega$ con un $R^2 = 0,984$. La respuesta obtenida no fue afectada por la presencia de posibles interferentes. El sistema desarrollado fue utilizado para la medición de muestras reales con agregado de estándar de glucosa.

Referencias

- [1] Compton, R.G. (2010). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5, 1246 – 1301.
- [2] Casella, I. (1999). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 462, 202 – 210.
- [3] Ghonim, A.M. (2013). *Electrochimica Acta*, 114, 713 – 719.



Desarrollo de un inmunosensormicrofluídicoacoplado a una plataforma electroquímica nanoestructurada para el screening neonatal de fibrosis quística

ScalaBenuzzi, M.; Pereira, S.; Marin Barroso, E.; De Vito, I.; Raba, J.; Messina, G*

INQUISAL, Departamento de Química, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, San Luis, Argentina.

*e-mail:messina@unsl.edu.ar

El objetivo de este trabajo fue desarrollar un inmunosensormicrofluídico para la cuantificación de Tripsina inmunoreactiva (TIR), biomarcador para el screening neonatal de Fibrosis Quística (FQ). FQ es una enfermedad autosómica recesiva [1] caracterizada por ser una patología multiorgánica que afecta principalmente los pulmones, el páncreas y las glándulas sudoríparas. Debido a que hasta el momento no tiene cura [2], es esencial un diagnóstico y tratamiento temprano.

Con el propósito de realizar la detección de TIR, se desarrolló un inmunosensormicrofluídico acoplado a detección electroquímica. Para incrementar la sensibilidad del dispositivo se emplearon dos estrategias [3]: se inmovilizaron anticuerpos anti-TIR en la superficie de nanopartículas magnéticas incorporadas en el canal central del sensor; y por otro lado, la superficie del electrodo de oro fue modificada mediante electrodeposición de nanopartículas de cobre. Para llevar a cabo la detección, se realizó la extracción de TIR de manchas de sangre entera sobre papel de filtro mediante ultrasonido y luego el eluido se inyectó al canal central del dispositivo. Los anticuerpos inmovilizados reaccionaron específicamente con TIR presente en las muestras. Luego, el antígeno unido fue cuantificado utilizando un segundo anticuerpo marcado con la enzima peroxidasa de rábano picante (HRP) y catecol (Q) como mediador electroquímico. HRP en presencia de peróxido de hidrógeno cataliza la oxidación de Q a o-benzoquinona, cuya reducción a Q fue detectada sobre la superficie del electrodo a -0,15 V. La respuesta electroquímica del producto enzimático fue proporcional a la concentración de TIR. Para el ensayo se obtuvieron coeficientes de variación intra e inter-ensayo menores a 4.98% y 6.35%, respectivamente. Los límites de detección para el método propuesto y el ELISA comercial fueron $1,1 \text{ ng mL}^{-1}$ y 4.2 ng mL^{-1} , respectivamente, obteniéndose una correlación entre ambos métodos cercana a 1.

Referencias

- [1] Miller, M.R.; Soave, D.; Li W.; Gong, J.; Pace, R.G.; Boëlle, P.; Cutting, G.R.; Drumm, M.L.; Knowles, M.R.; Sun, L.; Rommens J.M.; Accurso, F.; Durie, P.R.; Corvol, H.; Levy, H.; Sontag, M.K.; Strug, L.J. (2015). *J Pediatr*, 166(5), 1152-1157.
 [2] Minasian, C.; McCullagh, A.; Bush, A. (2005). *Early Hum Dev*, 81, 997-1004.
 [3] Ding, L.; Bond, A.M.; Zhai, J.; Zhang, J. (2013). *Anal ChimActa*, 797, 1-12.



Determinación del biomarcador de cáncer epitelial usando un inmunosensormicrofluídico basado en nanopartículas de plata como bioplataforma

Fernández Baldo, M*; Fernández, G; Sanz Ferramola, M; Bertolino, F; Messina, G; Raba, J*

INQUISAL, Departamento de Química. Universidad Nacional de San Luis, CONICET. Chacabuco 917. D5700BWS. San Luis, Argentina

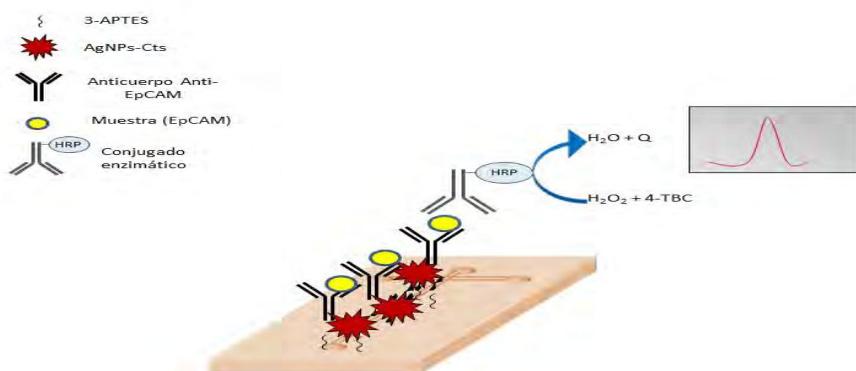
*e-mail: mbaldo@unsl.edu.ar, jraba@unsl.edu.ar

EpCAM (molécula de adhesión de las células epiteliales) es una proteína de superficie celular que se sobreexpresa en algunos cánceres de origen epitelial como lo son el de pulmón, colorrectal, mama, próstata y el de origen hepático [1, 2]. En el presente trabajo presentamos un inmunosensormicrofluídico aplicado a la determinación del biomarcador de cáncer epitelial EpCAM [3]. Éste se basa en el uso de nanopartículas de plata (AgNPs) sintetizadas recubiertas por quitosano (Cts). Las AgNPs-Cts fueron covalentemente unidas al canal central (CC) del inmunosensormicrofluídico mediante un proceso de salinización con 3-aminopropil trietoxisilano (3-APTES) y empleadas como plataforma para la inmovilización de anticuerpos monoclonales anti-EpCAM, quienes reaccionarán específicamente con el biomarcador EpCAM presente en muestras de sangre periférica. Posteriormente, la cantidad de EpCAM que reaccionó fue cuantificado por un segundo anticuerpo anti-EpCAM marcado con la enzima peroxidasa (HRP), la que, en presencia de peróxido de hidrógeno, cataliza la oxidación de 4-ter-butil-catecol a 4-terbutil-ortoquinona. Esta última es reducida electroquímicamente en la superficie de un electrodo de oro depositado en el CC a -0,10 V. La corriente medida es directamente proporcional a la concentración de EpCAM presente en la muestra del paciente. Por otra parte, la estructura y morfología de las AgNPs-Cts sintetizadas fueron caracterizadas por espectrofotometría UV-visible, microscopía electrónica de barrido, espectrometría de energía dispersiva y fluorescencia de rayos X. Los límites de detección para el método propuesto y un ELISA comercial que se utilizó para validar nuestro desarrollo fueron de 2,7 y 13,9 pg mL^{-1} , respectivamente y los coeficientes de variación para los ensayos intra e inter día fueron menores que 6,37%.

Finalmente, el inmunosensormicrofluídico desarrollado es simple de utilizar, sensible, específico y reproducible. Éste promete ser un método fiable para el diagnóstico clínico como también para el pronóstico de tumores de origen epitelial en muestras biológicas.

Referencias

- [1] Went, P.T.; Lugli, A.; Meier, S.; Bundi, M.; Mirlacher, M.; Sauter, G.; Dirnhofer, S. (2004). *Hum. Pathol.*, 35, 122-126.
- [2] Nagrath, S.; Sequist, L.V.; Maheswaran, S.; Bell, D.W.; Irimia, D.; Ulkus, L.; Smith, M.R.; Kwak, E.L.; Digumarthy, S.; Muzikansky, A.; Ryan, P.; Balis, U.J.; Tompkins, R.G.; Haber, D.A.; Toner, M. (2007). *Nature*, 450, 1235-1240.
- [3] Ortega, F.G.; Fernández Baldo, M.A.; Serrano, M.J.; Messina, G.A.; Lorente, J.A.; Raba, J. (2015). *Sens. Actuators, B*, 221, 248-256.



Desarrollo de un detector ultrasónico de bajo costo para la determinación de cloruro de potasio y cloruro de sodio en productos farmacéuticos

Eggly, G.M.^{1*}; Blackhall, M.¹; Diniz, P.H.²; Araújo Gomes, A.² Santos R.M.¹; Ugulino de Araújo, M.C.²; Pistonesi, M.F.³

1. Universidad Nacional del Sur, Dpto. Ing. Eléctrica y Comp., Bahía Blanca, Argentina.
2. Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa, Paraíba, Brasil.
3. Universidad Nacional del Sur, INQUISUR, Dpto. Química., Bahía Blanca, Argentina.

*e-mail: gabriel.eggly@uns.edu.ar

El uso de la tecnología piezoeléctrica se ha incrementado notablemente en los últimos años, impulsada por la necesidad de apoyar la automatización y por las interfaces de los nuevos dispositivos o prototipos electrónicos. Su capacidad de convertir la energía mecánica en energía eléctrica y viceversa permite ser empleado ampliamente como transductor, receptor o ambos en imágenes ultrasónicas para diagnosis o tratamiento en medicina, sonar, procesos de control industrial o de laboratorio, entre otras [1].

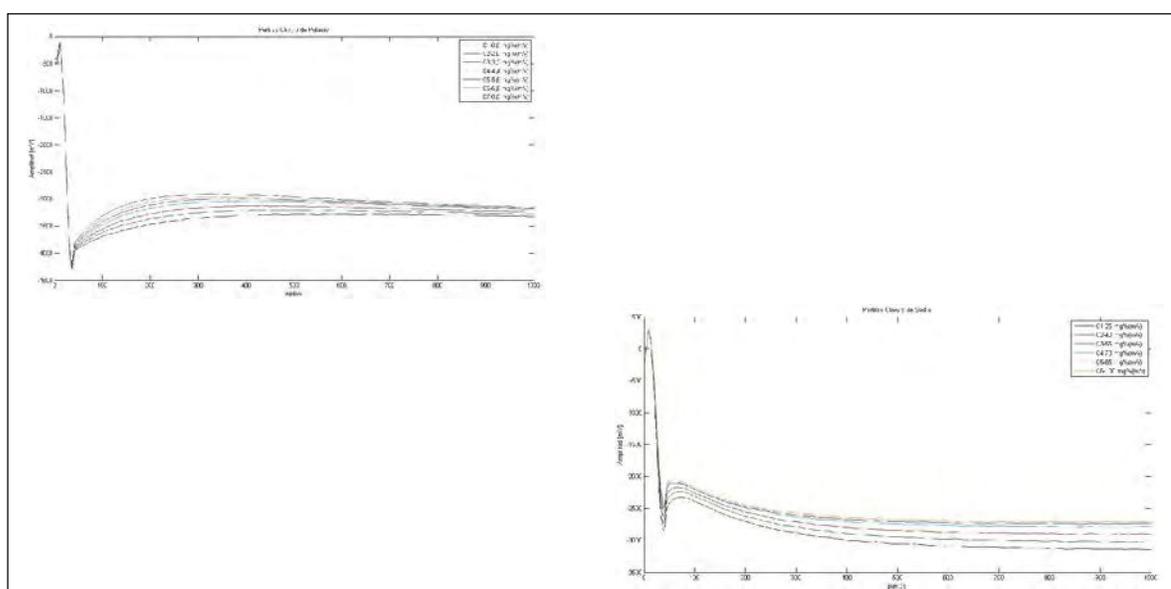
En este trabajo se desarrolla un método analítico para la determinación de cloruro de sodio y potasio en productos farmacéuticos empleando ultrasonido.

El detector se compone por dos láminas piezoeléctricas de polímero enfrentadas entre sí actuando como emisor y receptor. Mediante un generador de señales se emite una señal de onda cuadrada de 10Khz y 2Voltios de amplitud a través del piezoeléctrico emisor. Esta señal se propaga acústicamente por la solución y es percibida por el piezoeléctrico receptor el cual traduce esta onda a una señal eléctrica, que es registrada por un osciloscopio. La señal analítica es obtenida a través de la diferencia entre la señal emitida y la recibida para un periodo de onda, donde se observan perfiles que varían linealmente con la concentración del analito, tanto en amplitud de pico como en curvatura. Para cada respuesta, se calcula un valor escalar tomando el área bajo la curva.

El método propuesto presenta un intervalo lineal de 0,8 – 8,0 mg% (m/v) para KCl (LOD 0,09 mg% (m/v)). El intervalo lineal para NaCl es de 25,0 – 100,0 mg% (m/v) (LOD 10,3 mg% (m/v)). El sistema presenta las ventajas de emplear piezoeléctricos sencillos y de bajo costo, evita el uso de reactivos durante todo el proceso de análisis. Es una alternativa, simple, económica y rápida respecto de los métodos de referencia para la determinación de estos analitos [2].

Referencias

- [1] Gonçalves Dias Diniz, P. H.; Pistonesi, M.F.; Ugulino de Araújo, M. C.; Fernández Band, B.S. Talanta 38, 114 (2013).
- [2] P. H. G. Dias Diniz, K. D. T. de Melo, Y. N. M. Fagundes, A. de A. Gomes, E. C. Lima do Nascimento, S. R. B. dos Santos, L. F. de Almeida and M. C. U. de Araújo. J. Pharmaceut Biomed Anal. 62, 172 (2012).



Diseño y caracterización de una plataforma nanoestructurada para la detección de plomo

Ramírez, M L¹; Gutierrez, F¹; Gonzalez-Dominguez J M²; Ansón-Casaos A²;
Hernández-Ferrer, J²; Martínez, M T²; Rivas, G¹; Rodríguez, M C^{1*}

1. INFIQC. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre S/N. Ciudad Universitaria. 5000. Córdoba. Argentina.
2. Departamento de Procesos Químicos y Nanotecnología. Grupo de nanoestructuras de carbono y nanotecnología. Instituto de Carboquímica (CSIC). Zaragoza. España.

* e-mail: marcela.rodriguez@fcq.unc.edu.ar

El desarrollo de nuevos dispositivos altamente sensibles y selectivos para la cuantificación de diversos (bio) analitos es uno de los grandes desafíos planteados en las últimas décadas[1,2]. En ese sentido, los nanomateriales de carbono han sido ampliamente usados para el desarrollo de diversos tipos de plataformas analíticas. En particular, los nanotubos de carbono (CNT), presentan una serie de propiedades que los hacen sumamente interesantes para el desarrollo de sensores electroquímicos, entre las que se cuentan su excelente conductividad eléctrica y elevada área superficial y la gran posibilidad que ofrecen de ser funcionalizados con una diversidad de (bio)moléculas[3].

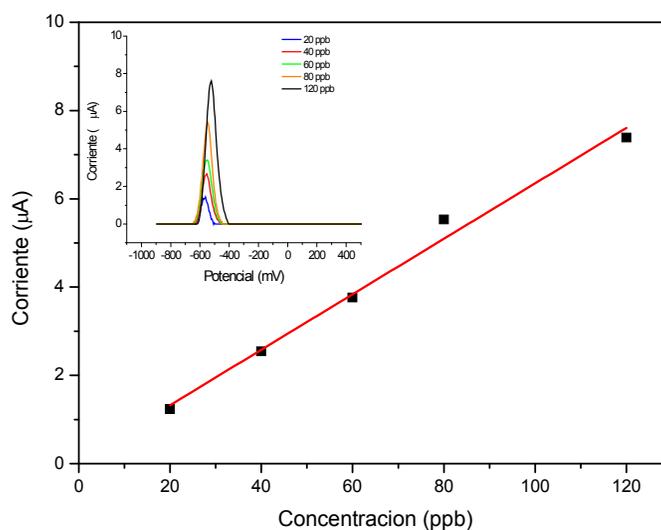
El presente trabajo reporta la síntesis y caracterización de CNT de pared simple (SWCNT) modificados covalentemente con el aminoácido cisteína (SWCNT-Cys). La optimización de la dispersión y el desempeño analítico de un sensor electroquímico para la cuantificación altamente sensible y selectiva de Pb (II) basado en el empleo de electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con SWCNT-Cys.

La cuantificación de Pb(II) se llevó a cabo mediante el acomplejamiento de Pb(II) a potencial de circuito abierto con los residuos Cys presentes en GCE/SWCNT-Cys, la posterior reducción del Pb(II) preconcentrado y su ulterior reoxidación empleando voltamperometría de barrido lineal (LSV). La determinación voltamperométrica permitió obtener un intervalo lineal entre 20 y 120ppb para Pb con una sensibilidad de $6,3 (\pm 1) \times 10^2 \mu\text{A ppb}^{-1}$, demostrando ser altamente estable y reproducible. El LOD obtenido fue de 3,9ppb.

La plataforma nanoestructurada permitió la detección de plomo por debajo de los límites permitidos por la Organización Mundial de la Salud en agua de consumo humano de forma altamente selectiva aun en presencia de otros metales pesados tales como el mercurio, lo cual la convierte en una excelente alternativa para la determinación de plomo en muestras reales.

Referencias

- [1] Justino, C. et al. (2015). *Trends in Analytical Chemistry*, 68, 2-17
- [2] Kumar, S. et al. (2015). *Biosensors and Bioelectronics*, 70, 498-503
- [3] Primo, E.N. et al. (2013) *Analytica Chimica Acta*, 805, 19-35



Sistema automático Flow-Batch para la determinación de tetraciclinas en productos apícolas empleando electrodos de film de antimonio

Krepper, G.*; Pierini, G.; Pistonesi, M.; Di Nezio, M.S.

Departamento de Química, INQUISUR (UNS-CONICET), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 (B8000CPB), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

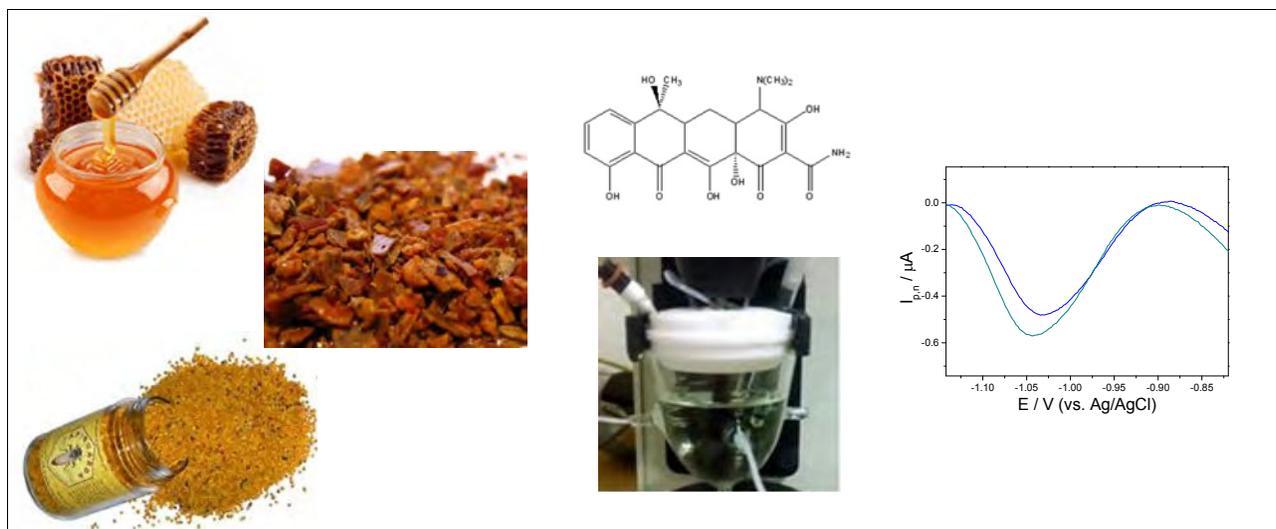
*e-mail: gkrepper@hotmail.com

Las tetraciclinas son antibióticos de amplio espectro, utilizadas para el tratamiento de infecciones bacterianas. Su empleo en la comunidad apícola Argentina está muy difundido, debido a su capacidad de acción contra sepas bacterianas como Loque americana y europea, que afectan severamente la capacidad productiva de la colmena [1]. Debido a que las tetraciclinas poseen un efecto residual significativo, es importante su determinación en productos destinados a la alimentación humana [2]. Por ello, el desarrollo de métodos analíticos automáticos que permitan la determinación de las mismas de manera rápida, económica y sencilla es de sumo interés. Los sistemas Flow-Batch, combinan las ventajas intrínsecas de los sistemas de flujo continuo con las ventajas inherentes a los métodos en batch, aumentando de esta manera la versatilidad de estos sistemas [3].

El objetivo de este trabajo consiste en el desarrollo de un nuevo método electroanalítico automático para la determinación de tetraciclinas en muestras apícolas (miel, propóleos, polen) procedentes de la Provincia de Buenos Aires. Para ello, se emplea voltamperometría de redisolución catódica de onda cuadrada y electrodos de antimonio preparados “*in situ*”. Estos electrodos presentan baja toxicidad, capacidad para formar aleaciones con numerosos metales y compuestos orgánicos, y pueden emplearse a pH iguales o menores a dos en una amplia ventana de potencial [4]. Como celda electroquímica, se utilizó una cámara Flow-Batch de vidrio borosilicato, en la cual se disponen el electrodo de trabajo (carbono vítreo, modificado con un film de antimonio), el electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo de platino. Se optimizaron las condiciones experimentales para la etapa de preconcentración ($2000 \mu\text{gL}^{-1}$ de antimonio, t deposición: 200s, potencial de deposición: -700 mV) y de onda cuadrada (ΔE_s : 2mV, ΔE_{sw} : 40mV, f : 25Hz). Los resultados preliminares son promisorios, demostrando la potencialidad del método desarrollado para la determinación de tetraciclinas en productos apícolas.

Referencias

- [1] De la Sota, M, Bacci M. Enfermedades de las abejas. Manual de procedimientos. 2005. SENASA.
- [2] Zhou J., Xue X., Li Y., Zhang J., Chen F., Wu L., Chen L., Zhao J. (2009). Food Chemistry. 115, 1074–1080
- [3] Goncalves Dias Diniz, P. H.; Farias de Almeida, L.; Harding, D. P.; Ugulino de Araujo, M. C. (2012). Trends in Analytical Chemistry. 35, 39-49
- [4] Samo B. H., Sývancara I., Ogorevc B., Vytras K. (2007). Analytical Chemistry. 79, 8639-8643



Diseño de un sensor químico para la determinación de cadmio en muestras medioambientales

Vega, M. J.; Ojeda, L. E.; Miscoria, S. A. *

Departamento de Química. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad Nacional de la Patagonia “San Juan Bosco”. Rura 1 S/N. Comodoro Rivadavia.

*e-mail: silviamiscoria@unpata.edu.ar

En este trabajo se muestra el diseño de una plataforma selectiva para la determinación de cadmio mediante la utilización del ionóforo específico 1-10 fenantrolina depositado por métodos de adsorción, electrodeposición y electropolimerización sobre una superficie de carbono vítreo.

El primer uso comercial del cadmio fue como cubierta electrodepositada sobre hierro o acero para protegerlos contra la corrosión. En la actualidad, se usa en baterías de níquel-cadmio, como pigmento, en la producción de zinc y minerales de fosfato.

El cadmio entra en el aire a través de la quema de residuos urbanos y de combustibles fósiles produciendo efectos tóxicos en los organismos vivos, aún en concentraciones muy pequeñas. La exposición al cadmio en humanos se produce generalmente a través de dos fuentes principales, por ingestión de alimentos contaminados y por inhalación, siendo clasificado como carcinógeno humano [1,2].

Dentro del proyecto, se evaluaron los parámetros de mérito de los distintos sensores preparados variando la concentración de fenantrolina, tiempos y velocidades de deposición. Por su parte, las muestras reales de elección fueron agua de mar y arcillas contaminadas con distintas cantidades de cadmio. Tanto los estudios voltamétricos como los amperométricos demostraron que la respuesta del sensor no es interferida por el medio, lo cual es indispensable para la aplicación en muestras *in situ*.

Finalmente, se realizaron los estudios correspondientes a sensibilidad, selectividad, límite de detección, rango dinámico, estabilidad, reproducibilidad y repetitividad para todas las opciones; el estudio completo para conocer la *performance* analítica de los electrodos. Así, la sensibilidad de la mejor opción fue de $(3,45 \pm 0,07) \text{ mA mM}^{-1}$, con una reproducibilidad del 3,7 %. Cabe destacar, que la combinación del rendimiento analítico con la comodidad de manipulación y el bajo costo abre la puerta a nuevos diseños de sensores electroquímicos para hacer frente a las necesidades actuales de análisis químicos ambientales.

Referencias

- [1] Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. International Agency for Research on Cancer (2012) 100 C.
- [2] Straif, K., Benbrahim-Tallaa, L., Baan, R., Grosse, Y., Secretan, B. (2009) The Lancet Oncology, 10, 5, 453–454.

Funcionalización covalente de nanotubos de carbono de pared sencilla con lisina. Aplicaciones analíticas para la cuantificación de guanina, adenina, 8-hidroxi-2'-deoxiguanosina y DNA de espermatozoos de salmón

Gutiérrez, A^{1,*}; Gutiérrez, F¹; Eguílaz, M¹; González-Domínguez, J M²; Hernández, J²; Ansón-Casaos, M²; Martínez, M T²; Rivas, G A¹

1. INFIQC-CONICET, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina.
2. Instituto de Carboquímica (CSIC) C/ Miguel Luesma Castán 4, E-50018. Zaragoza, España.

*e-mail: grivas@fcq.unc.edu.ar; alex_gutierrez973@hotmail.com

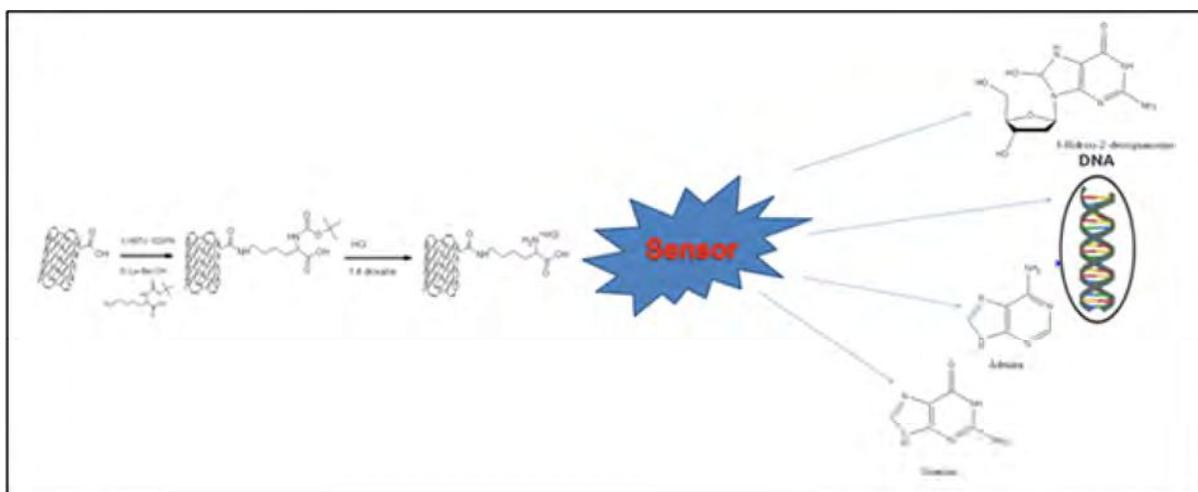
Los nanotubos de carbono (CNT) han sido ampliamente usados en la construcción de biosensores electroquímicos ya que presentan una serie de propiedades que los convierten en materiales muy atractivos, tales como transferencia electrónica facilitada; estabilidad térmica, química y mecánica; y una superficie apta para la inmovilización de diversas (bio)moléculas [1]. Debido a la importante interacción entre los anillos aromáticos, los CNT se dispersan con dificultad en los solventes habituales [2]. En ese sentido, una estrategia interesante para solucionar este inconveniente es su funcionalización covalente [3].

En este trabajo se propone la síntesis y cuantificación de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) funcionalizados con lisina (Lys) y el desarrollo de un sensor electroquímico para la cuantificación de guanina, adenina, DNA y 8-hidroxi-2'-deoxiguanosina basado en la modificación de electrodos de carbono vítreo (GCE) con una dispersión de SWCNT-Lys (GCE/SWCNT-Lys). Los nanotubos funcionalizados se caracterizaron empleando espectroscopias IR, Raman y análisis termogravimétrico (TGA), en tanto que la dispersión se evaluó empleando técnicas electroquímicas usando ácido ascórbico (AA) y peróxido de hidrógeno como marcadores redox.

La cuantificación de guanina y adenina sobre GCE/SWCNT-Lys se realizó empleando "stripping" voltamperométrico de adsorción con cambio de medio. Las corrientes de pico de oxidación obtenidas sobre GCE/SWCNT-Lys evidenciaron incrementos de 540 y 1680 veces comparado con GCE, con límites de detección de 75 y 195 nM para guanina y adenina, respectivamente. La excelente definición de los procesos de oxidación de guanina y adenina sobre GCE/SWCNT-Lys permitió una eficiente determinación de DNA de doble hebra de espermatozoos de salmón (dsDNA). El sensor fue desafiado también con un importante biomarcador de daño oxidativo, cáncer y diabetes, como es la 8-hidroxi-2'-deoxiguanosina, obteniéndose una respuesta lineal en el intervalo de $5,0 \times 10^{-7} \text{M}$ a $1,0 \times 10^{-5} \text{M}$, una sensibilidad de $(7,2 \pm 0,1) \times 10^6 \mu\text{AM}^{-1}$ y un límite de detección de 97nM. Este importante analito fue determinado no sólo en soluciones puras sino también en presencia de un gran exceso de adenina, guanina y DNA de doble hebra de espermatozoos de salmón, mostrando una gran potencialidad para futuras aplicaciones analíticas.

Referencias

- [1] Primo, E. et. al. (2013). *Analytica Chimica Acta*, 805, 19-35.
- [2] Dalmasso, P. et. al. (2012). *Analytica Chimica Acta*, 710, 58-64.
- [3] Gutiérrez et. al. (2015). *Electroanalysis*, 27, 1565-1571.



Nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados con nanopartículas de oro: una alternativa de construcción jerárquica de biosensores electroquímicos

Ruiz Pereyra E N¹; Gutierrez F A¹; Gonzalez-Dominguez J M²; Ansón-Casaos A²; Hernández-Ferrer J²; Martínez M T²; Rivas G A¹; Rubianes M D^{1*}

1. INFIQC. Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre S/N. Ala i Pabellón Argentina. Ciudad Universitaria. 5000 Córdoba. Argentina.
2. Departamento de Procesos Químicos y Nanotecnología. Grupo de nanoestructuras de carbono y nanotecnología Instituto de Carboquímica (CSIC), Zaragoza, España.

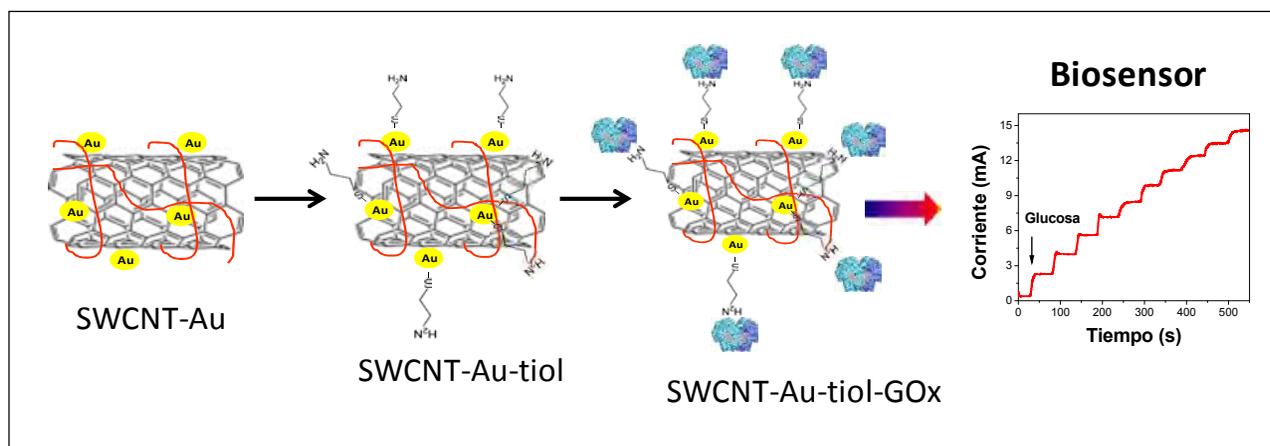
*e-mail: rubianes@fcq.unc.edu.ar

Los nanotubos de carbono (CNT) han sido usados exitosamente para modificar superficies electrónicas para lograr la catálisis electroquímica de numerosas especies. A su vez, asociados con nanopartículas metálicas (NP) pueden lograrse nanoestructuras compuestas con renovadas propiedades. En el caso de la funcionalización con NP de oro, éstas le confieren a los CNT la posibilidad de mejorar aún más la electrocatálisis y ser punto de anclaje de biomoléculas mediante la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) contiguas.

En este trabajo se estudió la respuesta electroquímica de electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con dispersiones de CNT de pared simple (SWCNT) funcionalizados con diferentes porcentajes de NPAu (5, 10 y 20 %P/P) en SDS mediado por la acción ultrasónica. Se estudió mediante SEM y TEM la distribución, tamaño y cantidad de NPAu en todas las muestras. Las propiedades electrocatalíticas se evaluaron mediante voltamperometría cíclica, amperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica, empleando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como marcador redox. En todos los casos se obtuvo una respuesta electroquímica mejorada hacia H₂O₂ respecto de las muestras de SWCNT sin NPAu. A partir de esos resultados se seleccionó SWCNT-NPAu_{10%} debido a que presentaron el compromiso óptimo entre sensibilidad, reproducibilidad y rango lineal de H₂O₂.

Se tomó ventaja de la afinidad de NPAu presente en SWCNT-NPAu_{10%} por los residuos tiolados para organizar la arquitectura supramolecular correspondiente. Para la formación de SAMs se empleó cisteamina, a la que posteriormente se le inmovilizó covalentemente Glucosa Oxidasa (GOx), mediado por glutaraldehído. La cuantificación de glucosa se realizó amperométricamente a 700mV, obteniéndose sensibilidades de $(11 \pm 1) \times 10^2 \mu\text{A/M}$, un rango lineal hasta $6,0 \times 10^{-3} \text{M}$ y con límites de detección a niveles nanomolares. Esta plataforma permitió la cuantificación de glucosa en bebidas con una muy buena correlación con los valores informados.

GCE/SWCNT-NPAu_{10%}-Cisteamina-GOx resultó ser altamente eficiente para la detección de Glucosa, demostrando que NPAu son el punto de anclaje de GOx, permitiendo la construcción de una plataforma bioanalítica con atractivas posibilidades de aplicación.



Determinación de neurotransmisores y metabolitos relacionados empleando carbono vítreo modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados no covalentemente con DNA de doble hebra

Gutiérrez, A*;Primo, E;Rubianes, M D;Rivas, G A. *

INFIQC-CONICET, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria. 5000 Córdoba, Argentina.

*e-mail: grivas@mail.fcq.unc.edu.ar; alex_gutierrez973@hotmail.com

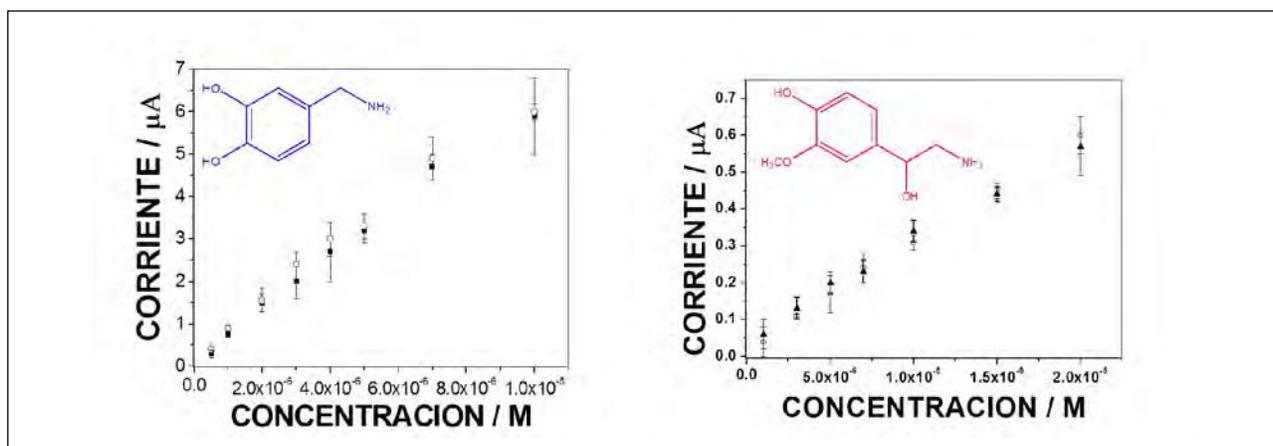
El conocimiento generado en los últimos años respecto de la manipulación y síntesis de materiales en escala nanométrica, ha hecho posible un espectacular crecimiento de las Nanociencias. Desde 1991, los nanotubos de carbono (CNT) han recibido particular atención por sus excelentes propiedades. Sin embargo, para ser empleados en la construcción de (bio)sensores electroquímicos se deben minimizar las interacciones que presentan entre los túbulos para lograr una eficiente dispersión. En ese sentido, se han propuesto diversos esquemas de funcionalización, siendo la funcionalización no covalente con polímeros, surfactantes, o biomoléculas la más empleada. El DNA de doble hebra de timo de ternera (dsDNA) demostró ser un excelente agente dispersante, con la ventaja adicional que al mismo tiempo imprime a los bMWCNT de propiedades particulares en cuanto a su carga y reconocimiento biomolecular [1].

En esta presentación se propone un sensor electroquímico para la cuantificación de neurotransmisores y sustancias metabólicamente relacionadas basados en el empleo de electrodos de carbono vítreo (GCE) modificados con una dispersión de nanotubos de carbono de pared múltiple tipo bamboo (bMWCNT) en dsDNA. Se estudió la cuantificación de normetanefrina (NorMeta), principal metabolito de noradrenalina, en presencia de noradrenalina (Nora) ya que sobre GCE/bMWCNT-dsDNA se logró una excelente definición de los procesos de oxidación de ambos compuestos. Particularmente, en el caso de NorMeta, luego de una etapa de preconcentración sobre GCE/CNT-dsDNA por adsorción a potencial de circuito abierto y posterior "stripping" voltamperométrico de adsorción con cambio de medio, se obtuvo un incremento de 38 veces en la corriente de pico de oxidación comparado con GCE, con un intervalo lineal entre 1.0×10^{-6} M y 2.0×10^{-5} M, una sensibilidad de $2.8 \times 10^4 \mu\text{A M}^{-1}$ y un límite de detección de $0.5 \mu\text{M}$.

El electrodo también se empleó para la detección altamente sensible de dopamina en presencia de su principal metabolito, ácido 3,4-dihidroxifenilacético (dopac). Las sensibilidades obtenidas de experimentos de "stripping" voltamperométrico de adsorción en presencia y ausencia de dopac fueron $(6,1 \pm 0,3) \times 10^5$ y $(6,5 \pm 0,2) \times 10^5 \mu\text{A M}^{-1}$, respectivamente, indicando una adsorción preferencial de dopamina, lo que hace posible la detección selectiva y altamente sensible (76 nM) de dopamina en presencia de dopac. Ambos sistemas se aplicaron exitosamente en la cuantificación de dopamina y Normeta, en muestras de orina enriquecidas, obteniéndose muy buenos porcentajes de recuperación.

Referencias

- [1] Primo, E., et.al. (2013). *Colloids and Surface B*, 108, 329-336.



Óxido de grafeno reducido *in situ* vía polimerización de cateoles como plataforma base para la construcción de (bio)sensores electroquímicos

Montemerlo A. E.; Rivas G. A.; Rubianes M. D.*

INFIQC. Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre S/N. Ala i Pabellón Argentina. Ciudad Universitaria. 5000 Córdoba. Argentina.

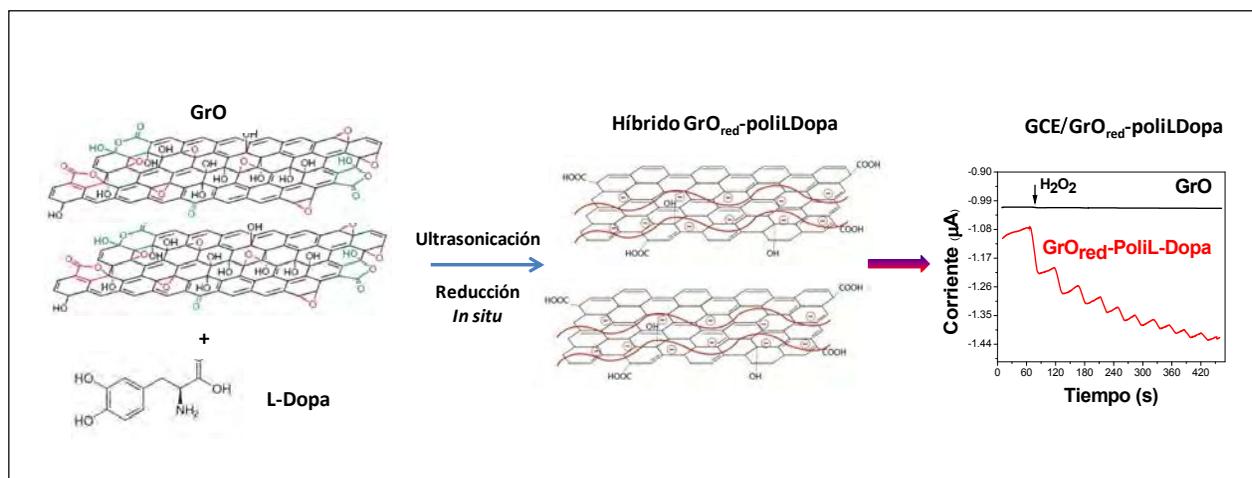
*e-mail: rubianes@fcq.unc.edu.ar

La combinación de estructuras con diferentes características químicas permite modular las propiedades del material final y tiene la ventaja de lograr materiales híbridos con nuevas funcionalidades dirigidos a un fin específico. En este escenario los nanomateriales, y entre ellos el grafeno, combinados con biopolímeros resultan de enorme interés para su aplicación en dispositivos con propiedades multifuncionales.

En este trabajo se presenta una alternativa simple y versátil de obtención de un material híbrido 3D, basado en la reducción de óxido de grafeno (GrO) a través de la polimerización “*in situ*” de monómeros catecolicos. Se estudia la naturaleza del monómero de partida para la generación de los biopolímeros correspondientes, mediado por ultrasonido, y su capacidad de reducir al GrO. La oxidación del núcleo catecol lleva a la formación de polímeros melánicos con alta reactividad debido a sus unidades indólicas fácilmente oxidables y reducibles.

Mediante una cuidadosa caracterización electroquímica y espectroscópica se demuestra la polimerización “*in situ*” del catecol, generando un polímero electroactivo y perm-selectivo hacia especies aniónicas. El híbrido sintetizado e inmovilizado sobre electrodos de carbono vítreo (GCE) demuestra un mejor desempeño hacia la reducción de peróxido de hidrógeno respecto del material de partida. Las condiciones óptimas de preparación se lograron ultrasonificando 60 minutos 1,0 mg/mL de GrO con 1,0 mg/mL de L-Dopa en una solución de buffer Tris 0,01 M pH 8,6 para favorecer la autopólimerización.

El electrodo GCE/GrO_{red}-poliL-Dopa resultante presenta una excelente performance para la detección amperométrica de peróxido de hidrógeno a -100 mV. En esas condiciones se obtuvieron sensibilidades desde: $(68 \pm 2) \mu\text{A}/\text{M}$, con rango lineal desde $2,0 \times 10^{-4} \text{M}$ hasta $6,0 \times 10^{-3} \text{M}$, reproducibilidad del 3% y límite de detección de $6,5 \mu\text{M}$. Además, debido a que el biopolímero generado *in situ* tiene carga negativa en las condiciones de trabajo, no presenta interferencias de sustancias fácilmente oxidables en muestras biológicas, tales como ácido ascórbico y ácido úrico. Esto último, sumado al hecho de que el híbrido obtenido presenta numerosos grupos reactivos disponibles para la inmovilización de diferentes biomoléculas lo convierten en un material sumamente atractivo y promisorio para aplicaciones en el campo de los biosensores electroquímicos.



Síntesis de nanohilos de níquel para la obtención de interfaces electroquímicas nanoestructuradas

Tettamanti C S¹, Bercoff P², Rivas G A¹, Rodríguez M C¹*

1. INFIQC-CONICET, Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina.
2. IFEG-CONICET, FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina.

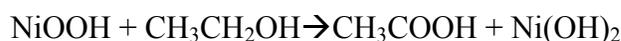
*e-mail: marcela.rodriguez@fcq.unc.edu.ar

En los últimos años, el acoplamiento de nanomateriales en el diseño de transductores electroquímicos ha sido de gran interés para el desarrollo de nuevas interfaces. Las nanoestructuras poseen excelentes propiedades de transporte de electrones por efecto de confinamiento cuántico y alta relación superficie/volumen, estos factores son críticos para su funcionamiento e integración en dispositivos a nanoescala, contribuyendo al mejoramiento de la respuesta. [1] [2]

Los materiales de Ni han sido estudiados como elementos para la construcción de sensores no enzimáticos, ya que funcionan eficientemente como catalizadores para los procesos redox de etanol en medio alcalino [3].

Este trabajo reporta la síntesis electroquímica de nanohilos de Ni (NW-Ni) empleando moldes de alúmina comerciales, su caracterización morfológica y aplicación en el desarrollo de un sensor amperométrico, demostrando sus propiedades como material electrocatalítico para la determinación de etanol. La síntesis electroquímica de los NW-Ni se realizó a potencial controlado (-1.2V) y en condiciones óptimas para la deposición del metal. Mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) y “Energy Dispersive System” (EDS) se obtuvo información morfológica y elemental. Se observó que los NW-Ni fueron eficientemente sintetizados, presentando 150nm de diámetro y 10µm de longitud en promedio.

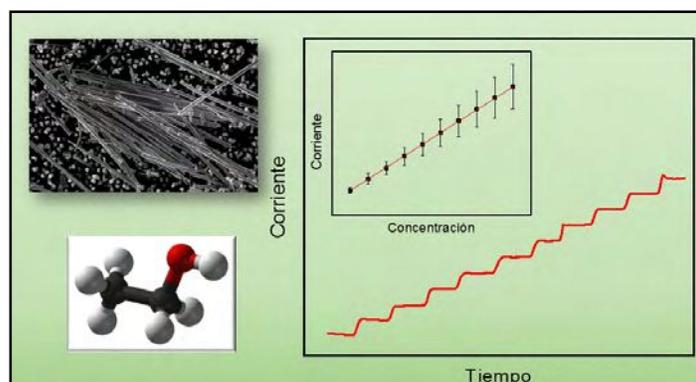
Los NW-Ni fueron incluidos en un material de electrodo compuesto que fue posteriormente pretratado en NaOH, para enriquecer la superficie del electrodo en Ni(OH)₂, precursor de la especie catalíticamente activa (NiOOH), contribuyendo así al incremento de la transferencia de carga de los procesos redox del etanol, según las siguientes reacciones:



Se estudiaron las condiciones óptimas de preparación de compósitos modificados, así como las condiciones experimentales para el mejor desempeño analítico del sensor, el cual demostró ser altamente sensible, obteniéndose resultados sumamente promisorios para la cuantificación no enzimática de etanol con amplias posibilidades de aplicación en muestras reales.

Referencias

- [1] Loaiza O.A. et al. (2007) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 1508.
- [2] Wang J. et al. (2006) *JACS*, 128, 4562-4563.
- [3] Blanco S. et al. (2015) *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 740, 61-67.



Desarrollo de un inmunosensor electroquímico para la determinación de la micotoxina zearalenona en ausencia de mediador redox

Riberi, W. I.*; Arévalo, F. J.; Zon, M. A.; Fernández, H.

Grupo de Electroanalítica (GEANA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta Nacional 36 – Km. 601, Río Cuarto.

*e-mail: iriberi@exa.unrc.edu.ar

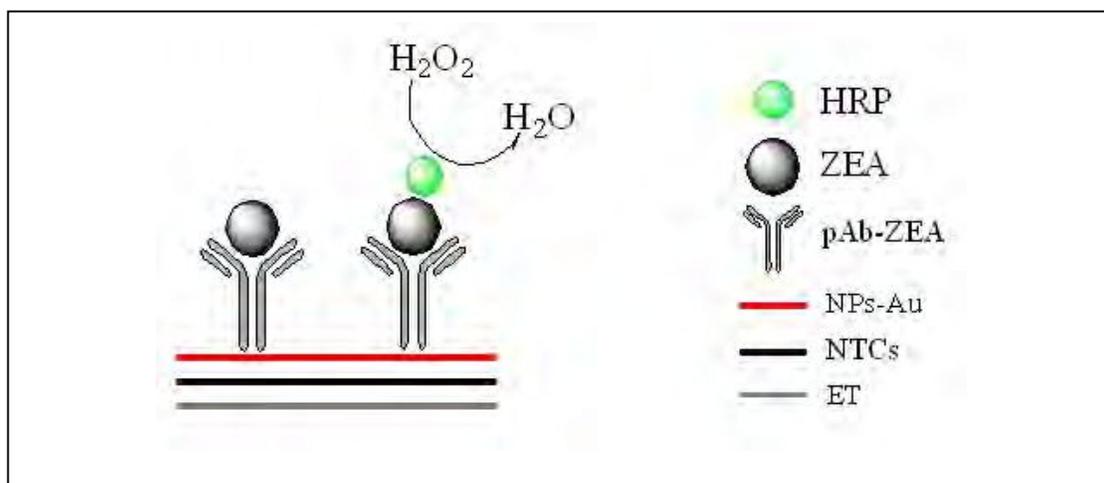
La zearalenona (ZEA) es una micotoxina producida por hongos filamentosos del género *Fusarium*, principalmente *F. graminearum* y *F. culmorum*, y se encuentra fundamentalmente en maíz. ZEA presenta actividad hormonal y causa desórdenes reproductivos, afectando a la salud humana y animal, particularmente al ganado porcino [1]. En nuestro país se ha detectado la presencia de ZEA en las regiones centro y centro-norte [2].

Los métodos más empleados para la determinación de ZEA son los cromatográficos, principalmente cromatografía de capa fina (TLC), y cromatografía líquida (HPLC), pero los inmunoensayos, en especial ELISA, han ganado cada vez más espacio. La AOAC tiene establecidos tres métodos para la determinación de ZEA, los métodos, 976.22, 985.18 y 994.01, que utilizan estas tres técnicas, respectivamente [3].

En este trabajo se presenta el desarrollo de un inmunosensor electroquímico (IE) para la determinación de ZEA en muestras de maíz mediante un inmunoensayo competitivo directo. Se emplearon electrodos de capa impresa de carbono (ECIC). La técnica electroquímica empleada fue la cronoamperometría. El electrodo de trabajo fue modificado empleando nanotubos de carbono (NTCs) (1 mg mL^{-1}) a partir de una dispersión con polietileniminas (PEI) ($2,869 \text{ mg mL}^{-1}$) y nanopartículas de oro (NPs-Au) (20 nm de dia.). Sobre esta superficie se inmovilizó el anticuerpo policlonal anti-ZEA (pAb-ZEA) en una dilución 1:80. El inmunoensayo consistió en una competencia por pAb-ZEA entre ZEA y ZEA-HRP (1:160), y se midió el consumo de H_2O_2 no consumido por la enzima. Se estudiaron parámetros concernientes al desarrollo del inmunosensor, como concentración de pAb-ZEA y ZEA-HRP, composición óptima de la dispersión de NTC, concentración de H_2O_2 y volumen de celda. Se obtuvo un límite de detección de $0,25 \text{ pg mL}^{-1}$. El IE fue probado en muestras de maíz y los resultados fueron comparados con la determinación de ZEA por HPLC, encontrando una buena correlación entre ambos métodos.

Referencias

- [1] Bianchini, A. y L.B. Bullerman, *Mycotoxins. Classification*, en *Encyclopedia of Food Microbiology (2 Ed.)*. 2014, Academic Press.
- [2] Salvat, A.E. y col. (2013). *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, 39.
- [3] Gilbert, J. y E. Anklam (2002). *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 468-86.



Sensor electroquímico modificado con carbono mesoporoso ordenado (CMK-3) para la microextracción en fase sólida y determinación de triclosan

Regiart, M.; Magallanes, J.; Vicario, A.; De Vito, I.; Raba, J.; Sapag, K.; Bertolino, F.*

INQUISAL. Departamento de Química, Universidad Nacional de San Luis. CONICET. Chacabuco 917. D5700BWS. San Luis, Argentina.

*e-mail: bertolin@unsl.edu.ar

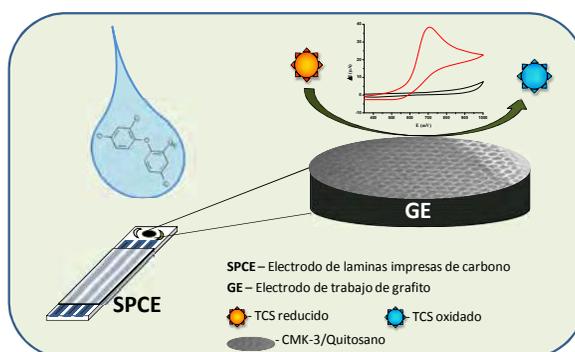
Triclosan (TCS) es un agente antimicrobiano no iónico de amplio espectro utilizado en productos de cuidado personal, tales como champú, jabón líquido y pasta de dientes [1]. Debido a que es un compuesto estable y lipofílico, su alto consumo ha causado gran preocupación por sus desechos a nivel ambiental. TCS ha sido encontrado en agua de río, sedimentos, peces, e incluso en la leche humana en el orden de los ng L^{-1} [2]. La fotodegradación de TCS conduce a la formación de derivados tipo dioxina, cloroformo y clorofenoles [3], que fueron clasificados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos como probables carcinógenos para humanos [4]. Algunas investigaciones también indican que estos compuestos son disruptores endocrinos extremadamente tóxicos. Como consecuencia, el uso de TCS en productos de cuidado personal ha sido restringido [5].

Los carbonos mesoporosos ordenados (OMCs) poseen una estructura mesoporosa periódica, alta superficie específica, volumen de poro grande y una distribución regular de tamaño de poro, por lo que son considerados como nanomateriales adecuados para el desarrollo de sensores. Los OMCs son utilizados en aplicaciones electrocatalíticas, en gran parte debido a su rápida transferencia electrónica, evitando además, el ensuciamiento de la superficie del electrodo. La microextracción en fase sólida (SPME) ha sido aplicada a la extracción de analitos en muestras biológicas, ambientales y farmacéuticas. Varios materiales de carbono han sido utilizados en SPME, por lo general, como fase de extracción para compuestos orgánicos. Los OMCs son excelentes adsorbentes debido a su estructura porosa y alta superficie específica. Además, la estructura π - π y su superficie hidrófoba le permiten adsorber moléculas orgánicas aromáticas a partir de muestras de agua y gas.

En el presente trabajo, hemos desarrollado un método para la determinación de TCS en agua de río. La caracterización y aplicación de CMK-3/quitosano/electrodos de láminas impresas de carbono como plataforma para la preconcentración y detección electroquímica de TCS no ha sido reportado hasta la actualidad. El límite de detección fue de $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$ y los coeficientes de variación intra e inter ensayo fueron menores del 3,7%. El sensor propuesto presentó una alta sensibilidad, bajo límite de detección, una excelente estabilidad y reproducibilidad. Esta plataforma electroquímica ofrece una herramienta útil para una posible determinación *in situ* de TCS para el monitoreo en muestras ambientales.

Referencias

- [1] Liu Y., Song Q.J., Wang L. (2009) *Microchemical Journal*, 91, 222-226.
- [2] Zhao J.L., Zhang Q.Q., Chen F., Wang L., Ying G.G., Liu Y.S., Yang B., Zhou L.J., Liu S., Su H.C., Zhang R.Q. (2013) *Water Research*, 47, 395-405.
- [3] Anger C.T., Sueper C., Blumentritt D.J., McNeill K., Engstrom D.R., Arnold W.A. (2013) *Environmental Science Technology*, 47, 1833-1843.
- [4] Dai H., Xu G., Gong L., Yang C., Lin Y., Tong Y., Chen J., Chen G. (2012) *Electrochimica Acta*, 80, 362-367.
- [5] Pevery A.A., Dresbach T.L., Knust K.N., Koss T.F., Longmire M.K., Peters D.G. (2014) *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 731, 1-5.



Determinación simultánea de Cd(II) y Pb(II) utilizando microelectrodo de fibra de carbono modificada con filme de Bi(III)(MFC-Bi)

Castañeda, R^{1*} y Cornejo, L^{1,2}

1. Centro de investigaciones del hombre en el desierto (CIHDE), Arica, Chile - ConycitRegional R07F1001.
2. Escuela Universitaria de Ingeniería Mecánica, EUDIM, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile.

*e-mail: castaneda.quimica@gmail.com

En los últimos años, la contaminación causada por metales pesados se ha transformado en un grave problema ambiental. Los análisis de muestras de aire, agua y suelo indican que la contaminación y la acumulación de metales tóxicos están aumentando continuamente [1].

La cuantificación de elementos tóxicos en diferentes muestras es realizada preferencialmente por medio de técnicas espectroscópicas. A pesar de que todas ofrecen ventajas, el elevado costo de los equipamientos y su baja sensibilidad para algunos elementos pueden inviabilizar su uso. Las técnicas voltamétricas aparecen como una alternativa, debido a sus ventajas[2]. Por otra parte, las propiedades singulares de los microelectrodos se han transformado en una herramienta decisiva en análisis y determinaciones de metales pesados. La utilización de estos dispositivos en técnicas de redisolución posibilita el alcance de límites de detección todavía menores y con bastante precisión, pues la agitación durante la etapa de pre-concentración del analito es descartada debido al tipo de difusión característica en electrodos de dimensiones micrométricas (difusión radial) [2]. Por lo tanto el objetivo del presente trabajo fue desarrollar un método para la determinación de Cd (II) y Pb(II) por voltametría de onda cuadrada (SWASV) utilizando un microelectrodo de fibra de carbono modificada con bismuto. Teniendo en cuenta las ventajas del uso de microelectrodos, también se describe su uso como sensores para el monitoreo de Cd (II) y Pb(II) en muestras de agua.

Este método electroquímico fue realizado con suceso, para su aplicación como sensor para la determinación de Cd(II) y Pb(II) por voltametría de onda cuadrada. Con esta metodología, se obtuvo un rango lineal entre 50-350nmolL⁻¹ y límites de detección de 10 y 5nmolL⁻¹ para Cd(II) y Pb(II), respectivamente (Figura 1). Esta parte del trabajo nos permitió explorar otra área, y realizar la determinación de Cd(II) y Pb(II) en muestras reales.

Referencias

- [1] J. O. Nriagu, *Environ. Pollut.* 1988, 50, 139.
- [2] T. R. L. C. Paixão and M. Bertotti, *Química Nova* 2009, 32, 1306.

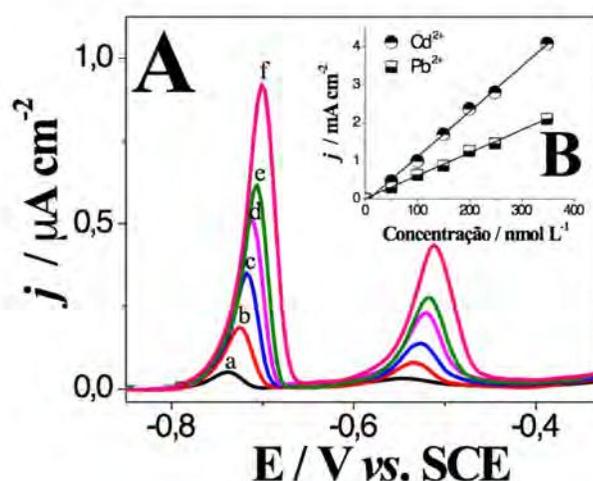


Figura 1. Voltamogramas de redisolución obtenidos con microelectrodo de fibra de carbono en solución de tampón acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH ~4,5) modificada con filme de Bi para adiciones de Cd(II) y Pb(II). Concentraciones en nmol L⁻¹: a) 50; b) 100; c) 150; d) 200; e) 250; f) 350 (A). Curva analítica para Cd (circulo) y Pb (cuadrado) (B).

Determinación de Cr (VI) mediante electrodos de Paladio

Aguirre, M. del C. ^{*1, 2}

1. Instituto de Física Enrique Gaviola-CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
2. Grupo Ciencias de los Materiales, Facultad de Matemática Astronomía y Física (FAMAF), Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*e-mail: carmenaguirre@famaf.unc.edu.ar

Se preparan electrodos de Pd/Ti y Pd/GC (GC = carbono vítreo) por síntesis electroquímica, y se aplican a la detección de Cr (VI) en medio acuoso [1]. Estudios mecanísticos de la electrodeposición, confirman una nucleación tipo 3D y un crecimiento de los cristales de Pd⁰ controlado por difusión [2]. El análisis del proceso de detección de Cr (VI), se realiza con voltametría cíclica (VC) y voltametría de pulso diferencial (VPD), en solución de H₂SO₄ 0.1M y en buffer de pH 4. El electrodo de Pd/Ti resulta sensible a la reducción de Cr (VI) en H₂SO₄ 0.1M a un potencial +0.58 V, mientras el de Pd/GC a +0.53V vs Ag/AgCl. La curva de calibración por (VC), en un rango de 19 - 900 μM de Cr (VI), evalúa un factor (0.999) y una sensibilidad entre 0.55-0.8 [mAcm⁻²/mM]. El efecto de la velocidad de barrido indica que la reducción de Cr (VI) es un proceso electroquímico reversible, controlado por difusión [3]. La (VPD) con el electrodo de Pd/Ti en H₂SO₄ 0.1M evaluó entre 0.37–6 μM de Cr (VI) mediante una curva de calibración con una pendiente 1.45 (μAcm⁻²/ M) (factor de correlación 0.992), un límite de detección de 0.3 μM, menor al recomendado por EPA de (1μM) [1,4]. Cuando los electrodos de Pd/Ti y Pd/GC se monitorean en buffer de pH 4, presentan un E_{red} ≅ -0.4 V vs Ag/AgCl, con una mejora en la sensibilidad y una excelente correlación lineal. El análisis de Cr (VI) por (VC) con los electrodos de Pd/Ti y Pd/GC en agua potable y en H₂SO₄ 0.1M, muestran buena correlación lineal (9μM-0.76 mM) pero también una disminución en la sensibilidad respecto al sistema en agua destilada. Por su parte, la respuesta a Cr (VI) en presencia de interferentes Cu (II), Ni (II), Fe (II) o Cr (III), no se ve afectada en gran medida en relación al sistema puro.

Referencias

- [1] Pellerin C. and Booker S. (2000). "Reflections on hexavalent Chrom". *Environmental Health Perspectives*, 108 (2), A402-A407
- [2] Pletcher D., Greff R., Peat R., Peter L. M, Robinson J. (2010) *J. Instrumental Methods in Electrochemistry. Chap.9, Electrocrystallisation*. Woodhead Publishing. Ltd, USA.
- [3] Welch C. M., Nekrassova O., Compton R.G. (2005) *Talanta*, 65, 74-80.
- [4] Garry L.M., Alcock B.E., Breslin C.B. (2012) *ECS Transactions*, 41, 1-7.

Determinación electroquímica de alta sensibilidad para la especiación de arsénico en agua de consumo.

Robles, A.D.^{1,2,*}; Romero, M. B.^{1,2}; Polizzi, P.^{1,2}; Chiodi Boudet, L.^{1,2};
Cohen, M.^{1,3}; Garay, F.⁴; Gerpe, M.^{1,2}

1. Toxicología Ambiental, Departamento de Ciencias Marinas, Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Funes 3350, Mar del Plata 7600, Argentina.

2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina.

3. Consejo Interuniversitario Nacional (CIN), Buenos Aires, Argentina.

4. INFIQC, Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Pabellón Argentina, Ala 1, 28 piso, Ciudad Universitaria, 5000. Córdoba, Argentina.

*e-mail: aliciadrobles@mdp.edu.ar

El arsénico (As) es un contaminante natural que afecta a amplias regiones del mundo, incluso Argentina. Las técnicas empleadas usualmente para su cuantificación no permiten la diferenciación de las especies químicas. Debido a que el As(III) presenta una toxicidad superior que el As(V) [1], es relevante y necesaria la implementación de una técnica altamente sensible que permita el análisis de la presencia de dichas especies en agua destinada al consumo humano. El objetivo de este trabajo fue establecer la puesta a punto de la técnica Voltametría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada (SWASV) empleando un electrodo de disco de oro [2], pudiendo ser aplicada en agua subterránea de una zona de Argentina con escasa o nula información [3], permitiendo conocer niveles no cuantificables por técnicas tradicionales.

Las condiciones óptimas obtenidas fueron: HCl 1M como electrolito soporte, -0,300 V como potencial de depósito, 120 seg. tiempo de depósito y 125 mV/s en velocidad de barrido. Finalmente, el límite de detección determinado fue de 0,18 $\mu\text{g.L}^{-1}$. El tratamiento de la superficie del electrodo mediante pulido electroquímico con H_2SO_4 0,5M, fue necesario para la reproducibilidad de las medidas. La precisión en la repetición de las mismas tuvo un %RSD de 1,73. Además, se observó que la presencia de bajas concentraciones de metales como Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), As(V), Zn(II) y Se(IV) no generaron interferencias a la técnica, mientras que la presencia de bajos niveles de Bi(III), si bien usualmente presenta concentraciones despreciables en el agua de consumo, implicó un solapamiento en la curva de cuantificación de As(III). La recuperación en muestras ambientales obtenida fue de (97 ± 6) %.

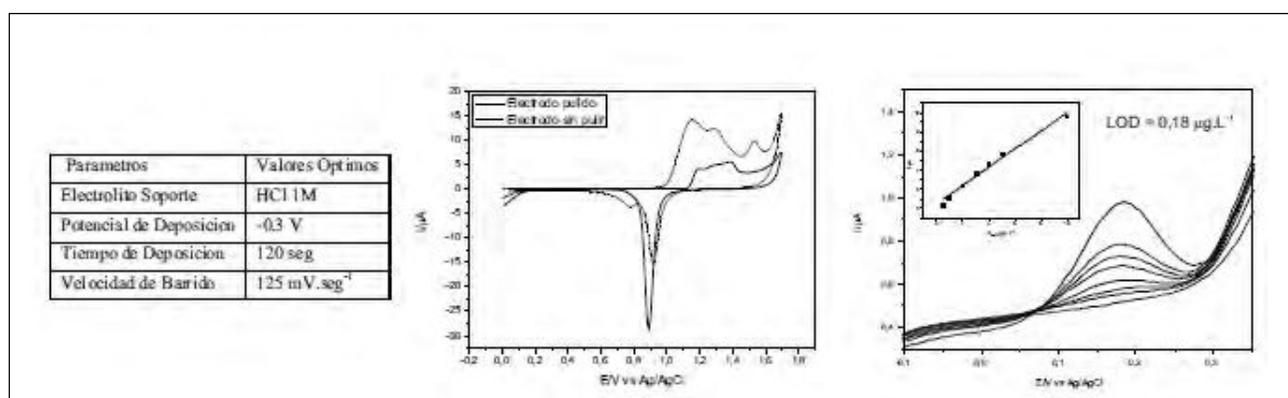
Los resultados obtenidos revelan que el método propuesto es altamente sensible y de fácil aplicación en el monitoreo de agua para consumo humano. Es una técnica de novedosa aplicación en Argentina y de utilidad relevante respecto a los niveles bajos establecidos por la Organización Mundial de la Salud ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$), pudiendo ser considerada como una técnica de utilidad en laboratorios privados como gubernamentales, para el control de la calidad de agua de bebida.

Referencias

[1] Styblo M, Del Razo LM, Vega L, Germolec DR, LeCluyse EL, Hamilton GA, Reed W, Wang C, Cullen WR and Thomas DJ (2000) *Archives of toxicology* 74: 289-299.

[2] Bodewig FG, Valenta P and Nürnberg HW (1982) *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 311: 187-191.

[3] Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación (2006) <http://www.ambiente.gov.ar>



Electrodos de Cu/Grafito para la detección de glifosato

Aguirre, M del C^{*1,2}, Urreta S.², Gómez C.³

1. Instituto de Física Enrique Gaviola-CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
2. Grupo Ciencias de los Materiales, Facultad de Matemática Astronomía y Física (FAMAF), Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.
3. Departamento de Química Orgánica, Grupo de Polímeros, Facultad de Ciencias Químicas, Medina Allende s/n, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.

*e-mail: carmenaguirre@famaf.unc.edu.ar

Se construyen electrodos de cobre/grafito (Cu/G) y se los utiliza en la determinación electroquímica de isopropilamina de N-(fosfonometil) glicina (glifosato) [1,2]. Estudios cinéticos de nucleación y crecimiento de cristales de Cu en grafito permiten ajustar un modelo de núcleos 3D, evaluar la densidad de sitios y la velocidad de nucleación [3].

El análisis del proceso de determinación de glifosato con el electrodo de Cu/G se realiza mediante voltametría cíclica (VC) y voltametría de pulso diferencial (VPD), en una solución buffer de ácido acético/acetato de sodio a pH 6 en presencia del ion Cu(II) en la solución electrolítica. Se estudia el efecto de la velocidad de barrido (5-100 mV/s) y la concentración de Cu(II) en solución (0.05 hasta 1 mM). La respuesta de la señal de Cu/Cu(I) en un potencial de oxidación de -0,015V vs Ag/AgCl, se ve afectada fuertemente por la presencia de glifosato, evidenciando una disminución de la corriente pico a pH 6 [4]. Se evalúa el número de electrones transferidos y el coeficiente de difusión en la oxidación, lo cual refleja el control del proceso electroquímico por especies adsorbidas [2]. Cuando se ensaya el sistema Cu/G con 0.1mM Cu₂₊ en el buffer de pH 6, en un rango de 0.3µM - 6µM de glifosato, la curva de calibración muestra correlación lineal y evalúa un límite de detección de 0.26 µM (0.043mg/l), lo que se encuentra dentro del límite máximo permitido en agua potable 0.7mg/l (EPA) y 0.1mg/l (EU)[5,6].

En la actualidad, se está estudiando el sistema Cu/G con 0.1mM Cu₂₊ +buffer pH6 en medios naturales empleando agua potable y en presencia de interferentes (iones de metales de transición y iones de metales alcalinos).

Referencias

- [1] Pintado S. *et al.*, (2012). *Int.J.Electrochem.Sci.* 7, 2523-2530.
- [2] Moraes F. C. *et al.*, (2010). *Electroanalysis.* 22(14), 1586-1591.
- [3] Sharifker B. and Hill G. (1983), *Electrochim Acta*, 28(7), 879-889.
- [4] Ghaffarinejad A., Hashemi F., Nodehi Z., Salahandish R. (2014). *Bioelectrochemistry*, 99, 53-56.
- [5] United States Environmental Protection Agency (EPA). *Water: Basic Information about Regulated Drinking Water Contaminants*. EPA 816-F-09-004 May (2009).
- [6] Buffin D. and Jewell T., *Health and environmental impacts of glyphosate*, (2001) 1-37.



Sección Quimiometría

Determinación de contaminantes emergentes en aguas ambientales utilizando química analítica verde

Hurtado-Sánchez, M. C.¹; Lozano, V. A.^{2*}; Rodríguez-Cáceres, M. I.¹; Durán-Merás, I.¹; Escandar, G. M.²

1. Departamento de Química Analítica, Universidad de Extremadura, 06006 Badajoz, España.
2. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Instituto de Química de Rosario (IQUIR-CONICET), Suipacha 531, Rosario S2002LRK, Argentina.

*e-mail: lozano@iquir-conicet.gov.ar

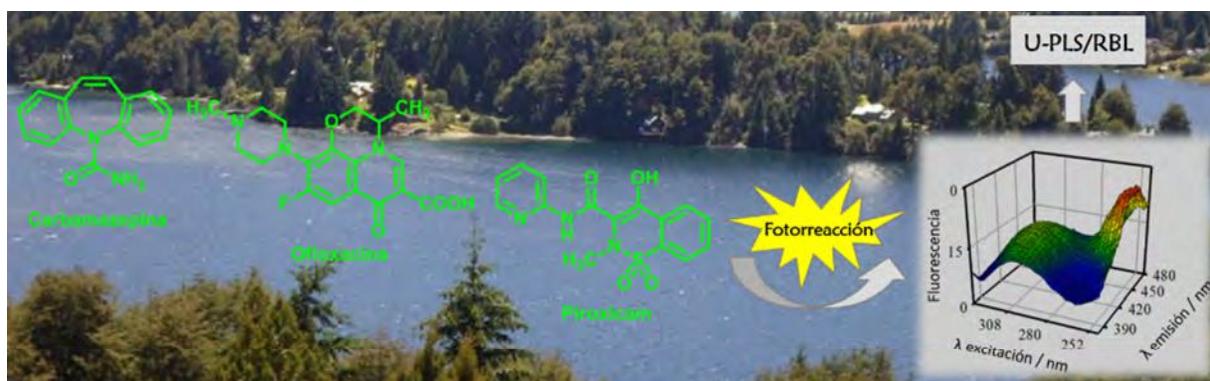
Los contaminantes emergentes son compuestos orgánicos e inorgánicos que no están considerados por las regulaciones existentes que controlan la calidad del agua, y representan una potencial amenaza para los seres vivos aun en bajas concentraciones [1]. Una particularidad de estos compuestos es que, debido a su elevada producción y consumo, su introducción en el ambiente es continua y no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos, fundamentalmente aquellos pertenecientes al grupo farmacéutico [2]. Por esta razón, en los últimos años se ha puesto especial énfasis en el desarrollo de nuevos métodos de cuantificación a nivel de vestigios de contaminantes emergentes, privilegiando las metodologías que cumplen con los principios de la Química Analítica Verde [3].

En el presente trabajo se desarrolló un nuevo método de fluorescencia inducida fotoquímicamente para la determinación de contaminantes emergentes relacionados con medicamentos prescritos en enfermedades crónicas como el anticonvulsivante carbamazepina, el antibiótico ofloxacina y el antiinflamatorio piroxicam en presencia de potenciales interferentes. La determinación se llevó a cabo mediante la medición de matrices de excitación-emisión de fluorescencia de los fotoproductos formados al irradiar con luz ultravioleta las soluciones de estos tres analitos en medio ácido clorhídrico. Los datos se analizaron aplicando algoritmos quimiométricos que logran la ventaja de segundo orden (cuantificación del analito en presencia de interferentes presentes en la muestra y que no han sido modelados en la etapa de calibración), tales como: análisis paralelo de factores (PARAFAC), regresión en cuadrados mínimos parciales desdoblados combinada con bilinealización residual (U-PLS/RBL) y resolución multivariada de curvas acoplada a cuadrados mínimos alternantes (MCR-ALS).

El método desarrollado permitió la determinación a nivel de vestigios de carbamazepina, ofloxacina y piroxicam en muestras de aguas ambientales y en presencia de interferencias no calibradas sin la necesidad de realizar separaciones previas, es decir, evitando el uso de solventes orgánicos lo cual es esencial para la seguridad del medio ambiente.

Referencias

- [1] Richardson, S.D.; Ternes, T.A. (2014). *Anal. Chem.*, 86, 2813–2848.
- [2] Meffe, R.; de Bustamante, I. (2014). *Sci. Total Environ.*, 481, 280–295.
- [3] Galuszka, A.; Migaszewski, Z.; Namiesnik, J. (2013). *Trends Anal. Chem.*, 50, 78–84.



Comparación de las estrategias de XCMS y MCR-ALS para el análisis de datos de metabolómica por LC-MS. Caso en estudio: arroz expuesto a metales pesados

Navarro, M.¹; Jaumot, J.¹; García-Reiriz, A.^{1,2*}; Tauler, R.¹

1. Departamento de Química Ambiental, IDAEA-CSIC, Carrer Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona, España.
2. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Instituto de Química Rosario (QUIR-CONICET), Suipacha 531, S2002LRK, Rosario, Argentina.

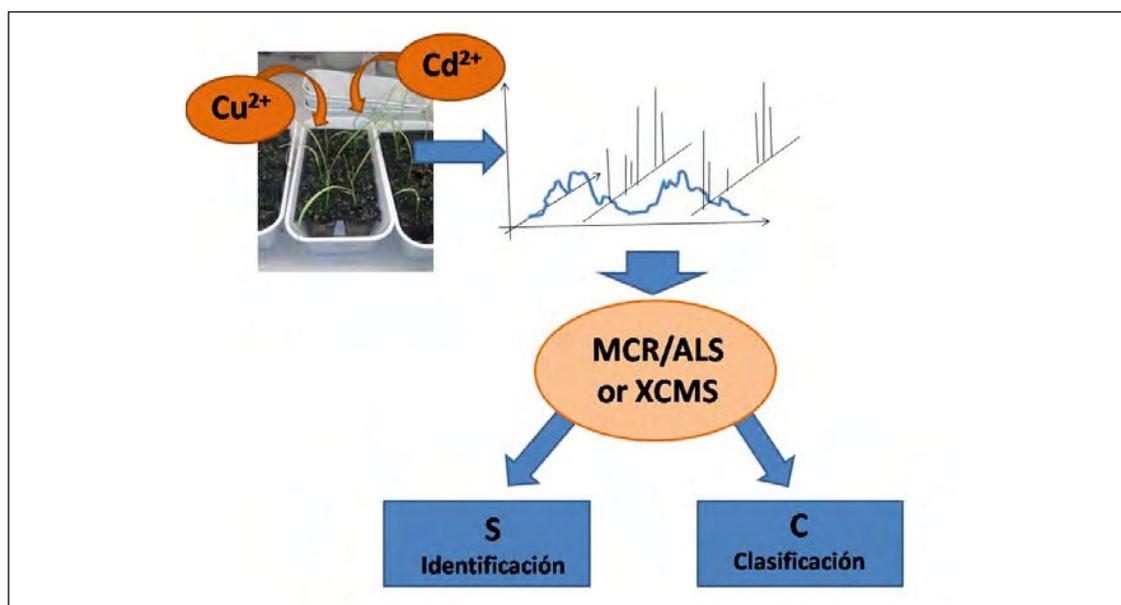
*e-mail: garciareiriz@quir-conicet.gov.ar

En la actualidad sigue siendo un gran desafío el análisis de una forma global de los datos de metabolómica utilizando LC-MS. El principal objetivo de este trabajo es la diferenciación de las muestras de metabolómica de acuerdo al factor bajo evaluación y, por lo tanto, la identificación de potenciales biomarcadores relacionados con esta diferenciación [1-3]. En este trabajo se compara el procesamiento del conjunto de datos de metabolómica obtenidos por LC-MS por el método XCMS [4] con el algoritmo MCR-ALS [5]. Se estudió cómo es afectado el metaboloma de la planta de arroz (*Oryza Sativa Japonica Nipponbare*) por exposición a diferentes factores. Se investigaron dos factores categóricos, el tipo de tejido de la muestra (raíz o parte aérea) y el tratamiento con metales (Cd o Cu).

El efecto de estos dos factores y sus interacciones fueron estudiados teniendo en cuenta los cromatogramas de iones totales actuales y las áreas de los picos de los metabolitos resueltos por XCMS y MCR-ALS. Además al aplicar métodos quimiométricos se pudo evaluar la diferenciación de las muestras de acuerdo con los factores considerados y, también, la identificación de los principales metabolitos discriminantes para cada factor. Los algoritmos de XCMS y MCR-ALS generaron siempre los mismos resultados en todos los casos considerados a pesar de los diferentes enfoques utilizados para la detección de los picos cromatográficos.

Referencias

- [1] Fukusaki, E., Kobayashi, A. (2005). *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 347.
- [2] Xiao, J.F., Zhou, B., Ransom, H.W. (2012). *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 32, 1.
- [3] Roessner, U., Luedemann, A., Brust, D., Fiehn, O., Linke, T., Willmitzer, L., Fernie, A.R. (2001). *Plant Cell*, 13, 11.
- [4] C.A. Smith, E.J. Want, G. O'Maille, R. Abagyan, G. Siuzdak, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 779.
- [5] Farrés, M., Piña, B., Tauler, R. (2015). *Metabolomics*, 11, 210.



Determinación de Residuos Orgánicos de Disparo mediante Microextracción en Fase Sólida (SPME), GC-MS y NIR. Estudio de Tiempo y Distancia de Disparo

Pereira, E^{1*}; Leiva, K^{2*}; Sáez, P; Vergara, C¹; Méndez, C¹; Fuentealba, L¹; Mora¹, C; Paiva, L²; Torres, F²; Rivas, B¹.

1. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile.
2. Sección Microanálisis, Laboratorio de Criminalística Central, Policía de Investigaciones de Chile, Carlos Silva Vildosola 9783, La Reina, Santiago, Chile.

*e-mail: epereira@udec.cl; karlita.leiva@gmail.com

Actualmente, América Latina es la región con mayor uso de armas de fuego para fines delictivos y con las tasas más altas de homicidios a nivel mundial. En este contexto, el análisis de residuos de disparo es de gran interés, siendo clave la detección e identificación de materiales residuales ocasionados durante el disparo, que pueden proporcionar información valiosa para establecer si un sospechoso realizó un disparo; si un orificio fue causado por la entrada o salida de un proyectil; o estimar la distancia y tiempo de disparo [1].

En esta investigación, se realizó un perfil químico que permite estimar el tiempo y distancia del disparo, a través de compuestos orgánicos presentes en vainillas percutadas y telas impactadas a distintas distancias respectivamente. Como metodología se aplicó la microextracción en fase sólida para los compuestos presentes en los residuos de las vainillas percutadas y en las telas impactadas. Para la medición se utilizó cromatografía gaseosa con detector de masas y espectroscopia infrarroja cercana (NIR).

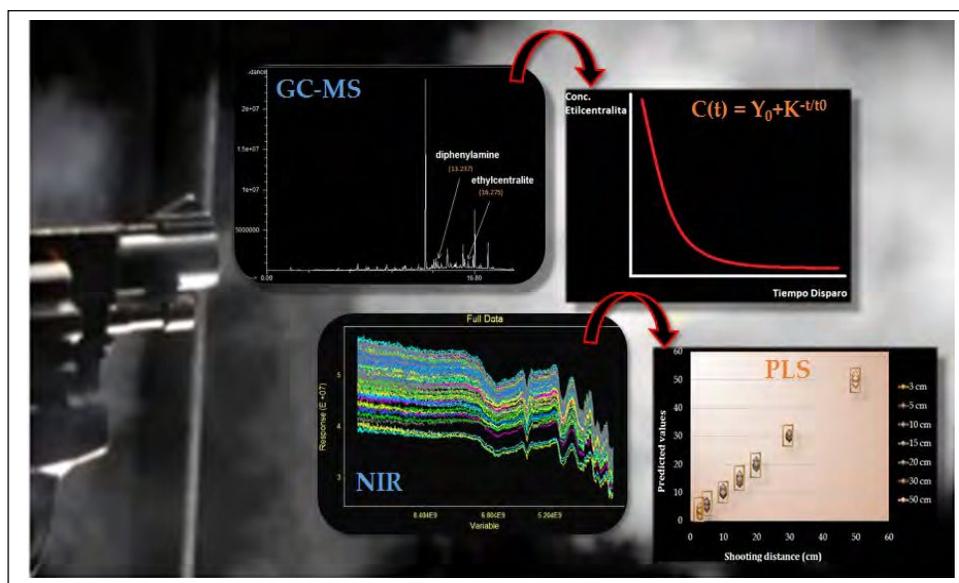
Se dispararon 25 municiones de diferentes marcas, calibre 9mm. De las vainillas se cuantificaron los compuestos resorcinol, difenilamina, 2,4-dinitrotolueno y etilcentralita. Mediante un gráfico ternario se observa que la marca GECO y S&B contienen gran cantidad de difenilamina, SPEER de etilcentralita y FAMAE presenta una distribución dispersa. Para la determinación del tiempo de disparo, se determinó una ecuación exponencial que correlaciona el contenido de etilcentralita residual en la vainilla con el tiempo transcurrido desde el disparo, en un intervalo de 0 a 300 horas. Para el estudio de distancias, se realizó un modelo de calibración PLS, utilizando las absorbancias (NIR λ 1000 a 2500 cm^{-1}) para distintas distancias de disparo (3 a 200 cm). Se concluyó que la mínima distancia de disparo predecible es de 1,5 cm, correspondiente al límite de detección del modelo.

Referencias

- [1] Weyermann, C. et al. (2009). *Forensic Science International*, 186 (1-3), 29-35

Agradecimientos

Proyecto CHI-0017, Organismo Internacional de Energía Atómica.



Sistema de preconcentración y detección fluorimétrica en línea para el análisis de especiación de glifosato y AMPA con redes neuronales artificiales

Orzan, I; Pedro, J.; Magni, D*

Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina.

*e-mail: dmagni@fiq.unl.edu.ar

Los efectos ambientales y ecológicos del glifosato y su principal metabolito el ácido aminometilfosfónico (AMPA) han sido objeto de investigación y discusión [1,2]. Desde el punto de vista del problema analítico, la dificultad en el análisis viene condicionada por la complejidad de algunas matrices y los bajos niveles permitidos por la legislación [3]. Teniendo en cuenta la necesidad regional este trabajo se centró en el desarrollo de una metodología en línea con extracción en fase sólida (SPE) para la cuantificación de ambas especies.

La cuantificación de glifosato y AMPA se basa en la diferencia de intensidades fluorescentes entre los productos de la reacción de derivatización con 4-cloro-7-nitrobenzofurazano [4]. Se empleó como detector un espectrofluorómetro con celda de flujo. La preconcentración se llevó a cabo empleando una resina de intercambio iónico. Las operaciones involucradas (preconcentración, derivatización y detección) se realizaron en línea.

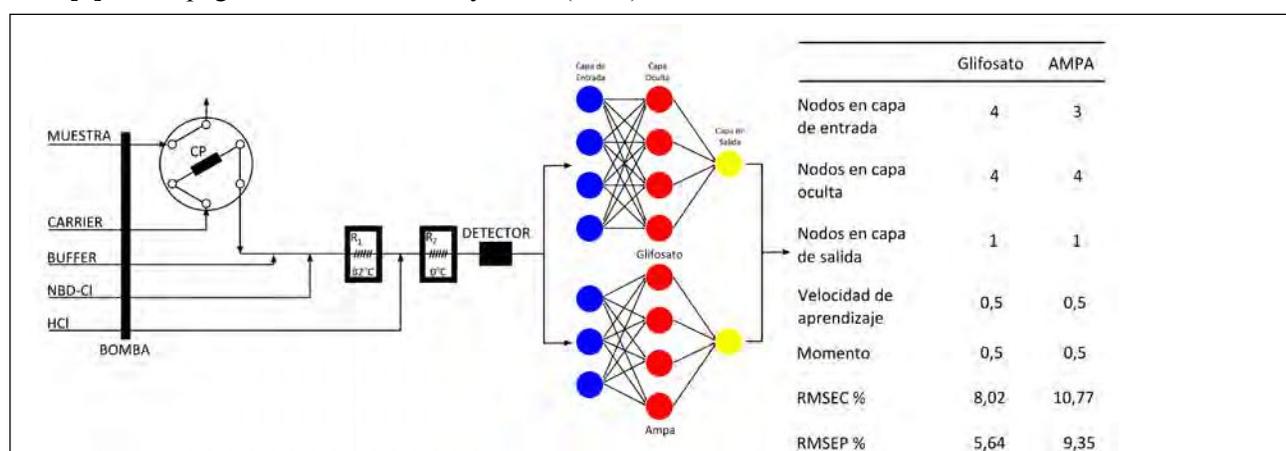
Las concentraciones de los reactivos de derivatización se optimizaron a través de un diseño Box-Behnken [5]. El factor de enriquecimiento alcanzado fue 50,6 para un tiempo de carga de muestra de 300 segundos y una solución de HCL 0.1M como eluyente.

Los coeficientes de variación porcentual se evaluaron con un análisis de variancia utilizando una solución patrón de glifosato. Los mismos resultaron 6,4 para repetitividad y 7,6 para reproducibilidad intermedia.

Para la cuantificación se emplearon Redes Neuronales Artificiales (ANNs) [6]. Se emplearon soluciones mezclas entre 50 y 500 μgL^{-1} . Las arquitecturas de las redes optimizadas fueron 4:4:1 y 3:4:1 para glifosato y AMPA respectivamente. Los errores relativos porcentuales de calibración y predicción fueron 8,02 y 5,64 para glifosato, para AMPA estos valores resultaron 10,77 y 9,35. Los porcentajes de recuperación para muestras de agua de red adicionadas se encontraron en un rango de 95 a 103 y 90 a 107 % para glifosato y AMPA respectivamente.

Referencias

- [1] G. Williams, R. Kroes, I. Munro, Regulatory Toxicology and Pharmacology 31 (2000) 117-165.
- [2] V. C. Aparicio et. al., Chemosphere 93 (2013) 866-873.
- [3] M.J. Capdeville, H. Budzinski, Trends in Analytical Chemistry 30 (2011) 586-606.
- [4] I. Durán Merás, T. Galeano Díaz, M. Franco, Talanta 65 (2005) 7-14.
- [5] D. Massart, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Part A, vol. 20A, Elsevier, Amsterdam, (1998).
- [6] F. Despagne, D. Massart, Analyst 123 (1998) 157R-178R.



Determinación simultánea de bisfenol A y nonilfenol por medio del análisis multivariado de matrices emisión-excitación de fluorescencia.

*Pellegrino Vidal, R.B.; Ibañez, G.A.; Escandar, G. M. **

Instituto de Química Rosario (CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, 2000 Rosario, Argentina.

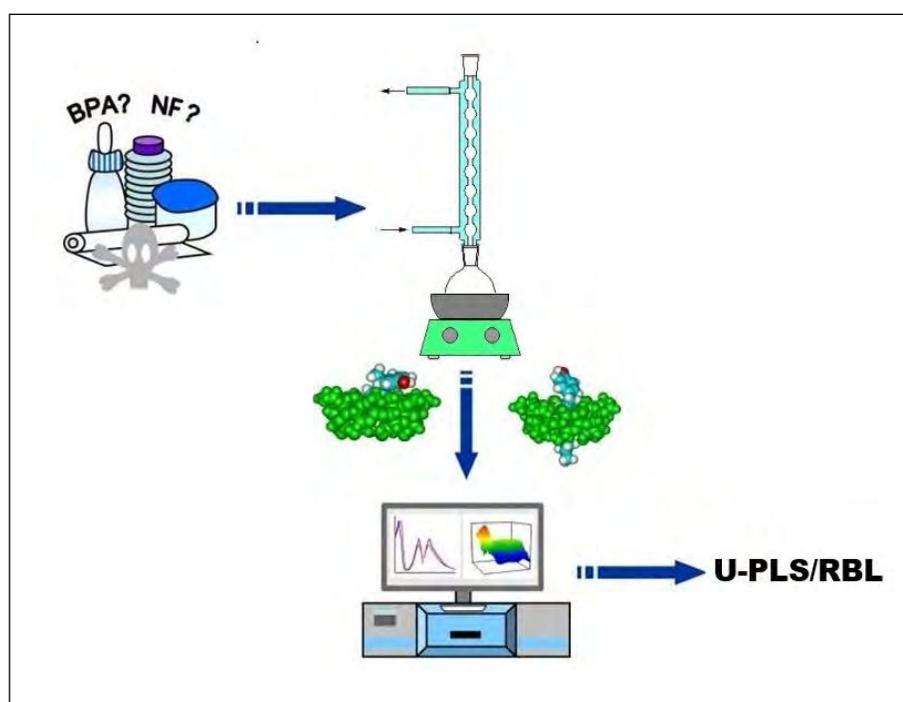
*e-mail: escandar@iquir-conicet.gov.ar

El bisfenol A (BPA) y el nonilfenol (NF) son contaminantes emergentes considerados prioritarios por sus propiedades hormonomiméticas []. En este trabajo se desarrolló un método para la determinación simultánea de BPA y NF, compatible con los principios de la química verde, combinando la alta sensibilidad de la fluorescencia obtenida en medios organizados [] y la selectividad de la calibración de segundo orden.

Las matrices de excitación-emisión de fluorescencia obtenidas en presencia de metil- β -ciclodextrina se analizaron empleando PLS/RBL []. Se determinaron las cifras de mérito del modelo para las muestras de validación, obteniéndose valores de LODs [] entre 1 y 14 ngmL⁻¹ y REPs de 3–8%. El método se aplicó a muestras de plástico, obteniéndose en este caso resultados satisfactorios al aplicar U-PLS/RBL, con concentraciones de 26-199 ng g⁻¹ para BPA, y 95-30.000 ng g⁻¹ para NF. Se demostró la capacidad del modelo de cuantificar ambos analitos a pesar del gran solapamiento espectral que presentan, y de la presencia de interferentes. El método desarrollado se validó mediante HPLC [].

Referencias

- [1] Chang, H.-S., Choo, K.-H., Lee, B., & Choi, S.-J. (2009). The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *J. Hazard. Mater.* 172, 1–12.
- [2] Pellegrino Vidal, R.B., Ibañez, G. A., & Escandar, G.M. (2015). Spectrofluorimetric study of phenolic endocrine disruptors in cyclodextrin media. *RSC Adv.* 5, 20914–20923.
- [3] Bro, R. (1996). Multi-way calibration. Multi-linear PLS, *J. Chemom.* 10, 47–61.
- [4] Allegrini, F., Olivieri, A.C., (2014). IUPAC-Consistent approach to the Limit of Detection in Partial Least-Squares Calibration, *Anal. Chem.* 86, 7858-7866.
- [5] Zhou, Q., Gao, Y. y Xie, G. (2011). Determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction combined with high performance liquid chromatography-fluorescence detector. *Talanta* 85, 1598–1602.



Desarrollo de un método ATR-FTIR / PCA para la clasificación de mezclas físicas y formas farmacéuticas sólidas de Mebendazol según su contenido polimórfico.

*Calvo, N. L.; Kaufman, T. S. y Maggio, R. M.**

Instituto de Química Rosario (QUIR, CONICET-UNR) y Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531 (S2002LRK), Rosario, Argentina.

*e-mail: maggio@iquir-conicet.gov.ar

La identidad polimórfica de un ingrediente farmacéutico activo puede afectar la eficiencia de su formulación, velocidad de disolución desde la forma farmacéutica y biodisponibilidad [1]. La confirmación de polimorfo exige técnicas especiales, capaces de clasificar formas cristalinas o asignar la identidad polimórfica a un sólido o una mezcla dada.

En el caso de mebendazol (MBZ), es importante utilizar la forma C. Con el objeto de determinar la identidad polimórfica de MBZ en sólidos farmacéuticos y sus formas de dosificación, se desarrolló un método de clasificación fácil, eficiente y no destructivo, basado en acoplar la espectroscopía en el infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) al análisis de componentes principales.

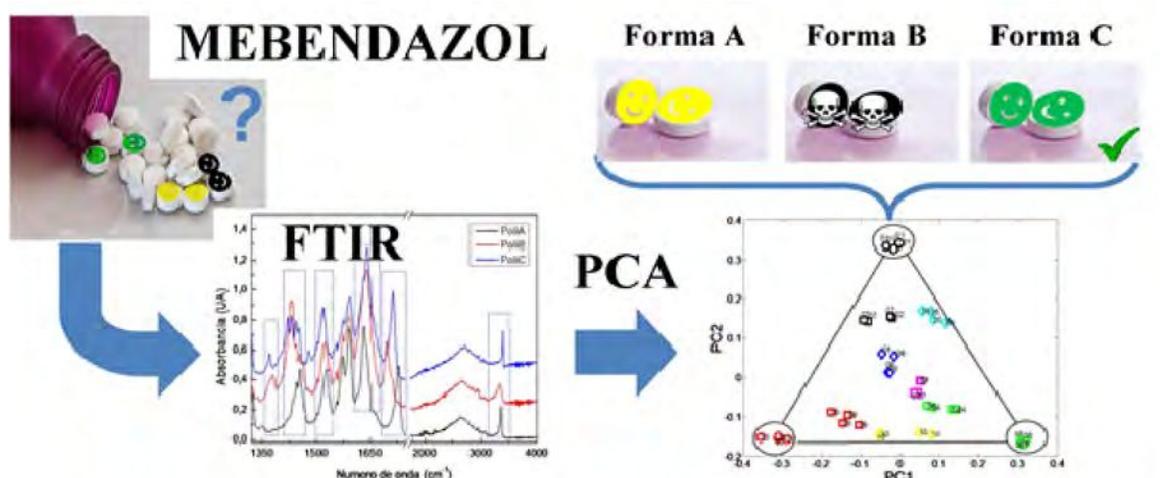
Para ello, se obtuvieron y caracterizaron los tres polimorfos de MBZ (A, B y C) según literatura [2-4]. Se prepararon conjuntos de muestras de entrenamiento y validación mediante mezcla física de las formas A, B y C, entre sí y con excipientes en las proporciones de muestras comerciales. Se adquirieron espectros IR de las muestras, sin preparación adicional, utilizando un espectrofotómetro FTIR acoplado a un accesorio ATR. Los espectros adquiridos fueron dispuestos en forma matricial y procesados mediante PCA utilizando rutinas de Matlab. Se demostró que dos componentes principales (PCs) permitían clasificar correctamente las muestras, y que la eficiencia del método era óptima al utilizar PC1 y PC2.

Se demostró la idoneidad del método mediante validación cruzada (92,5%) y validación externa, exhibiendo una clasificación satisfactoria. Su aplicación a comprimidos comerciales de MBZ permitió verificar que éstos se prepararon correctamente, empleando la forma C del ingrediente activo.

La determinación fue libre de solventes, y se realizó con mínima manipulación de muestra y tiempo de procesamiento. Los resultados sugieren que esta metodología es una alternativa válida para clasificar y asignar la identidad polimórfica de MBZ en mezclas complejas.

Referencias

- [1] Brittain, H. G. (Ed.). Polymorphism in Pharmaceutical Solids. Informa Healthcare, NY, 2009.
- [2] Kachrimanis, K., Rontogianni, M., Malamataris, S. (2010). J. Pharm. Biomed. Anal. 51, 512–520.
- [3] Agatonovic-Kustrin, S., Glass, B. D., Mangan, M., Smithson, J. (2008). Int. J. Pharm. 61, 245–250.
- [4] Bunaciu, A. A.; Fleschin, S.; Aboul-Enein, H. Y. (2002). Biopolymers 67, 56–60.



Determinación quimiométrica de edulcorantes artificiales en productos de consumo masivo

Cantarelli, M.A.^{1,2}; Azcarate, S.M.^{1,2,}; Savio, M.^{1,2}; Marchesvky, E.J.³; Camiña, J.M.^{1,2}*

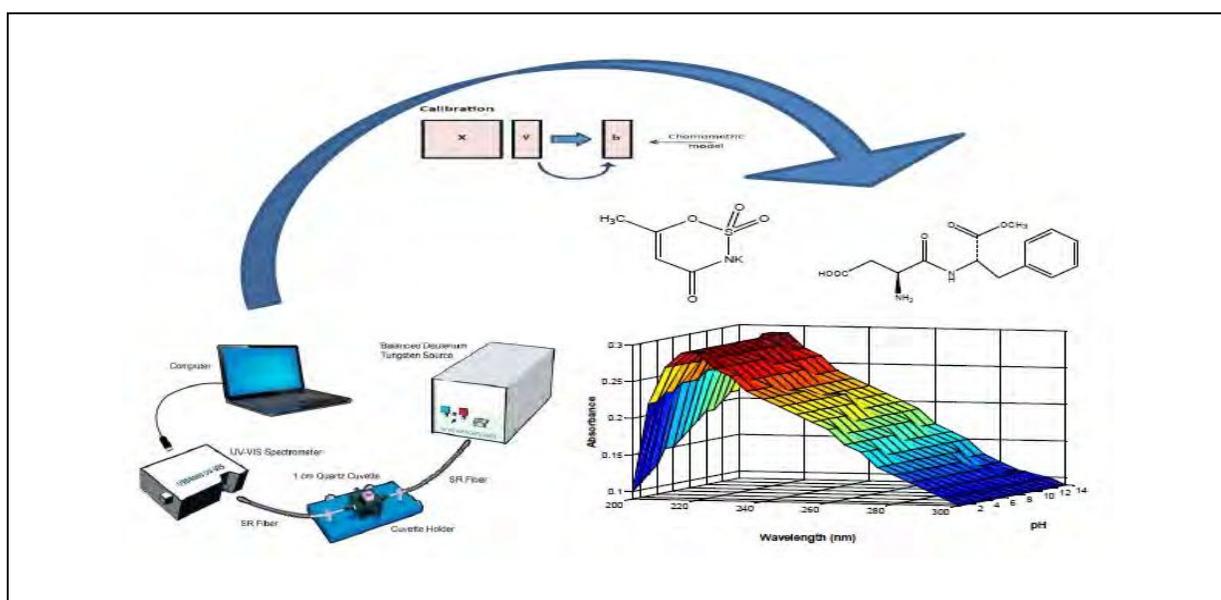
3. Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de La Pampa. Av. Uruguay 151 (6300) Santa Rosa. La Pampa. Argentina.
4. Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP). Mendoza 109 (6300) Santa Rosa, La Pampa, Argentina.
5. Instituto de Química San Luis (INQUISAL). Chacabuco y Pedernera (5700) San Luis. Argentina.

*e-mail: silvanaazcarate@gmail.com

Los edulcorantes artificiales son compuestos que tienen la propiedad de otorgar sabor dulce a los alimentos. Son sustancias total o parcialmente sintéticas, con un gran poder endulzante de entre 10 a 2000 veces superior al de la sacarosa, por lo que su consumo está limitado a cantidades muy pequeñas. Los edulcorantes artificiales son, por definición, aditivos alimentarios y están clasificados en el Código Alimentario Argentino. Pueden ser usados separadamente o en combinación, siendo reportados efectos sinérgicos en varias combinaciones [1,2]. Dos de los edulcorantes artificiales ampliamente utilizados, aspartamo y acesulfame-K, fueron determinados de manera simultánea, sin separación previa, en muestras comerciales de edulcorantes líquidos, en edulcorantes de mesa/sachet, aguas saborizadas y jugos en polvo, en presencia de interferentes no calibrados, empleando una combinación de un sistema de matrices de datos a diferentes pH, detección espectrofotométrica y procesamiento quimiométrico de segundo orden. Mínimos Cuadrados Parciales Multidimensionales acoplado a Bilinización Residual (N-PLS/RBL) fue aplicado para la descomposición de los datos trilineales [3] y posterior obtención de la concentración en la etapa de predicción. Un adecuado diseño experimental central compuesto fue utilizado para establecer el set de calibración y de validación interna; el uso de la ventaja de segundo orden ofrecida por las técnicas quimiométricas aplicadas, permitió la cuantificación de los analitos en muestras sintéticas y en muestras comerciales en presencia de componentes no calibrados.

Referencias

- [1] International Sweeteners Association, Brussels, Belgium, 2004; <http://www.isabru.org/>
- [2] Mitchell, M., Pearson, R.L. Alternative Sweetener, Marcel Dekker Inc, New York, 1991, pp. 127-156.
- [3] A.C. Olivieri, H. Wu, R. Yu, MVC2: a MATLAB graphical interface toolbox for second-order multivariate calibration, Chemom. Intell. Lab. Syst. 96 (2009) 246-251.



Modelización de las condiciones de operación para el proceso de lixiviación ácida convencional sobre distintas muestras de mineral, mediante ensayo Doehlert.

Arias, M.J^{*1}; Avato, M.A¹; Magallanes, J.F.^{1,2}; Chocron, M¹

1. Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
2. Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de General San Martín, 25 de Mayo y Francia, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina

*e-mail: marias@nea.gov.ar

En el 2009 se comenzó el estudio del proceso de lixiviación ácida convencional [1], sobre un mineral Argentino conteniendo uranio y molibdeno. En ese entonces, dicho estudio se encaró utilizando el método tradicional de experimentación que consiste en variar un factor cada vez, es decir estudiando en forma individual los distintos parámetros operacionales (temperatura, concentración de lixivante, concentración de oxidante, tiempo de lixiviación, muestra de mineral etc.) [2]

Con el objetivo de elaborar un modelo y poder analizar el comportamiento no solo de una muestra en particular, sino de varias muestras de mineral, ubicadas en distintos sectores del yacimiento, se decidió realizar una serie de ensayos mediante un diseño de experimentos multiniveles (Diseño Doehlert). Este diseño permite encarar en forma simultánea el estudio de distintas muestras de mineral y de los parámetros operacionales.

En el presente trabajo se detalla el análisis de la influencia de las variables de operación (concentración de ácido sulfúrico, concentración de oxidante y temperatura) en la extracción de uranio y molibdeno, sobre muestras de mineral, en el marco de un diseño de celda uniforme (Diseño Doehlert) [3,4].

Del presente estudio se puede concluir que el diseño Doehlert planteado fue adecuado, permitió obtener un modelo analítico para la recuperación de uranio y la consecuente optimización del sistema. Todos los grupos de mineral presentaron un comportamiento similar durante el proceso, lo que permitió establecer zonas de trabajo bien definidas: una zona de mínima extracción, dos zonas de máxima recuperación y una zona intermedia de extracción de uranio. En cambio para la recuperación del molibdeno el diseño planteado no se ajusta satisfactoriamente, es necesario replantear un nuevo diseño.

Además se observa en el análisis que la temperatura no influye significativamente en la recuperación de los elementos de interés, por lo cual se determinó una temperatura óptima de trabajo de 40°C.

Referencias

- [1] MERRIT, R.C., *The extractive metallurgy of uranium*, 1971, Colorado School of Mines Research Institute. U.S. Atomic Energy Commission.
- [2] Arias M.J., Avato, A., Chocrón M., *Ensayos de lixiviación ácida en una etapa sobre muestra del grupo 3, perteneciente al sector B, del yacimiento Cerro Solo. 2013*, Comisión Nacional de Energía Atómica.
- [3] Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. 1997, Elsevier.
- [4] Doehlert DH. Uniform Shell Designs. *Applied Statistics* 1970, 19, 231–239.

Determinação da composição mineral em amostras de pitanga (*Eugenia uniflora L.*)

Miranda, Flávia L. E. C.; Santos, Gabriele O. D.; Lôpo, Neyla M. R.*
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.

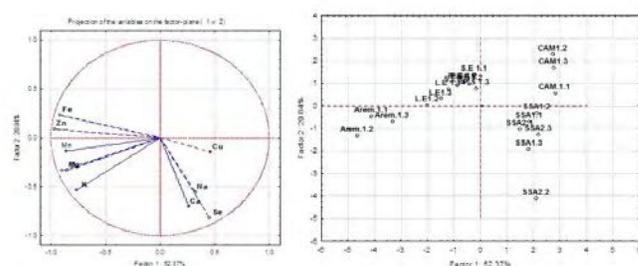
*e-mail: nmla@ufba.br

A pitanga (*Eugenia Uniflora L.*) pertence a família das mirtáceas, uma árvore nativa da Mata Atlântica brasileira, encontrada em regiões de clima subtropical². Porém, hoje já é encontrada na América Central, América do Norte e África. Utilizada como espécie ornamental em muitas cidades brasileiras, seu fruto é usado na produção de doces e licores, e suas folhas na produção de chás ou consumida também de forma *in natura*.

O objetivo desse trabalho consiste na avaliação da composição mineral da pitanga a partir da determinação de cálcio, ferro, zinco, cobre, potássio, manganês, magnésio, fósforo, sódio e selênio. Foram analisadas 7 amostras de pitanga de seis cidades baianas, as quais foram digeridas com 2,0 mL de HNO₃, 1,0 mL de H₂O₂ e 1,0g de massa. A análise foi realizada empregando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Foi aplicada a análise dos componentes principais (PCA) para identificar tendências entre as amostras. As duas primeiras PCs explicam 73,21% da variância total dos dados (Figura 1). Na Figura 1-a, observa-se que os analitos Cu, Na, Ca e Se apresentaram valores de pesos positivos, enquanto que Fe, K, Mg, Mn, P e Zn apresentaram peso negativo na PC1, sendo que estes elementos contribuíram para uma maior discriminação entre as amostras de pitanga. Na Figura 1-b, pode-se perceber a formação de dois grupos, onde o grupo formado pelas amostras de Salvador e Camaçari tendem a apresentar as maiores concentrações de Ca, Na, Cu e Se. As amostras de Arembepe se destacam do conjunto, devido as maiores concentrações de Fe, K, Mg, Mn, P e Zn. Observa-se ainda no eixo da PC2 uma dispersão das amostras conforme a concentração de Ca, K, Na e Se de cima para baixo, onde as amostras de Salvador e Arembepe apresentaram as maiores concentrações desses elementos.

Figura 1. Gráfico de pesos e escores.



a

b

Referências

- [1] Tabela brasileira de composição de alimentos – TACO ; UNICAMP.- 4. ed. rev.eampl., Campinas 2011.
- [2] Bagetti, M. Caracterização físico-química e capacidade antioxidante de pitanga, 2009. Dissertação de mestrado. UFSM, RS.
- [3] VILAR, J. DOS S. et al. Potencial nutritivo de frutos do pitangão (*Eugenia Neonitida*, Sobral). Rev. Bras. Frutic.. Dezembro 2006. Jaboticabal - SP, v. 28, n. 3, p. 536-538.

Uso de ferramenta quimiométrica na avaliação da composição mineral de amostras de tamarindo (*Tamarindus indica L.*)

Lôpo, Neyla M. R. *; Santos, Gabriele O.

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil.

*e-mail: nmla@ufba.br

Os frutos exóticos tropicais brasileiros têm sido cada vez mais procurados pelos consumidores devido ao seu sabor diferenciado, sendo consumidos de inúmeras formas, principalmente *in natura*, dessa forma faz-se necessário o conhecimento da composição mineral desses frutos. O presente trabalho busca desenvolver um método para a determinação de macro e microelementos em tamarindo (*Tamarindus indica L.*).

Foram avaliadas 21 amostras de tamarindo (*tamarindus indica L.*) coletadas em 15 municípios do estado da Bahia. As amostras *in natura* foram mineralizadas via digestão úmida em bloco digestor por 2h e a 150°C utilizando banho de água como sistema de refluxo. O procedimento foi otimizado de forma univariada, encontrando-se como valores ótimos os volumes de 2 mL de ácido nítrico e de peróxido de hidrogênio e 0,2 g de massa de amostra. A determinação dos analitos foi realizada empregando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

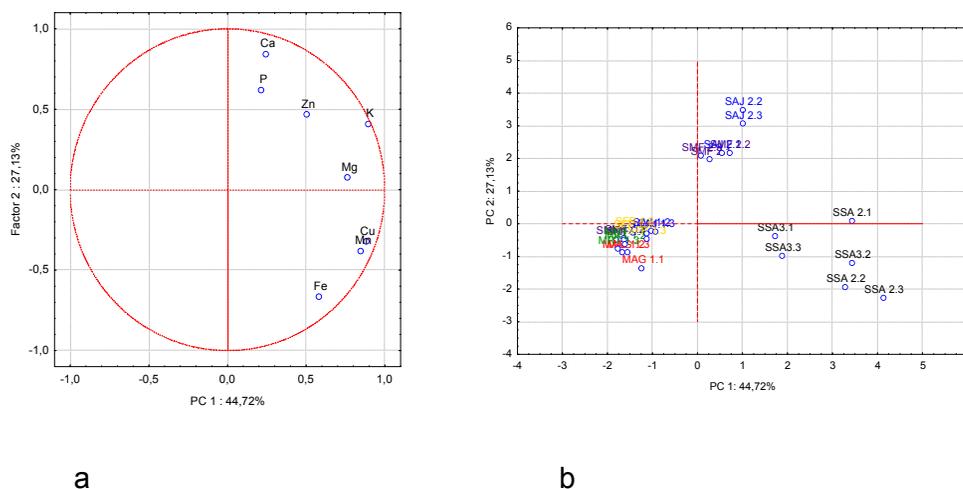
Foram encontradas as seguintes faixas de concentração para cada analito nas amostras, em µg/g, Ca: (243 - 428); Fe: (8,00-9,38); Cu: (3,28-6,25); Mg: (3,41-5,46); Zn: (7,66-9,00); P: (847 - 1109); K: (786 - 938); Mn: (2,06-4,38).

Após a análise foi aplicada aos dados obtidos a Análise dos Componentes Principais. As duas primeiras PC's explicam 71,85% da variância total dos dados obtidos de acordo com a Figura 1. Considerando a Figura 1-a, todos os analitos apresentaram peso positivo na PC 1, sendo que Cu, K e Mn, contribuíram para uma maior discriminação entre as amostras. Ainda na PC 1, com relação a Figura 1-b, é possível perceber a formação de três grupos, onde o grupo formado pelas amostras de Salvador tende a apresentar as maiores concentrações dos analitos.

Referências

- [1] Oliveira, A.L. et al. (2006), *Sci. Agric.*, v.63, p.82-84
- [2] Aremu, C.Y.; Udoessien, E.I. (1990), *Food Chemistry*, v37, p229-234

Figura 1: Gráficos de pesos e escores



Determinación de paracetamol en mezclas sólidas mediante espectroscopia Raman-PLS

Vignaduzzo SE,^{1*} Sapino F,² Castellano PM¹

1- Área Análisis de Medicamentos e Instituto de Química Rosario (CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, Suipacha 531, S2002LRK - Rosario, República Argentina

2- Planta Piloto de Producción de Medicamentos, Centro Integral del Medicamento (CIDEM), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, Suipacha 531, S2002LRK - Rosario, República Argentina

*e-mail: svignadu@fbioyf.unr.edu.ar

La prueba de uniformidad de unidades de dosificación y el control de dosis son un paso crítico en la fabricación de comprimidos para la industria farmacéutica. Los controles de calidad en proceso utilizan generalmente métodos destructivos y los análisis incurren en costos significativos con una importante demanda de tiempo. La espectroscopia Raman permite acortar estos tiempos disminuyendo también los costos del control de calidad.

El objetivo de este trabajo fue emplear una técnica ágil, precisa y no destructiva para poder analizar rápidamente muestras en línea sin una preparación laboriosa.

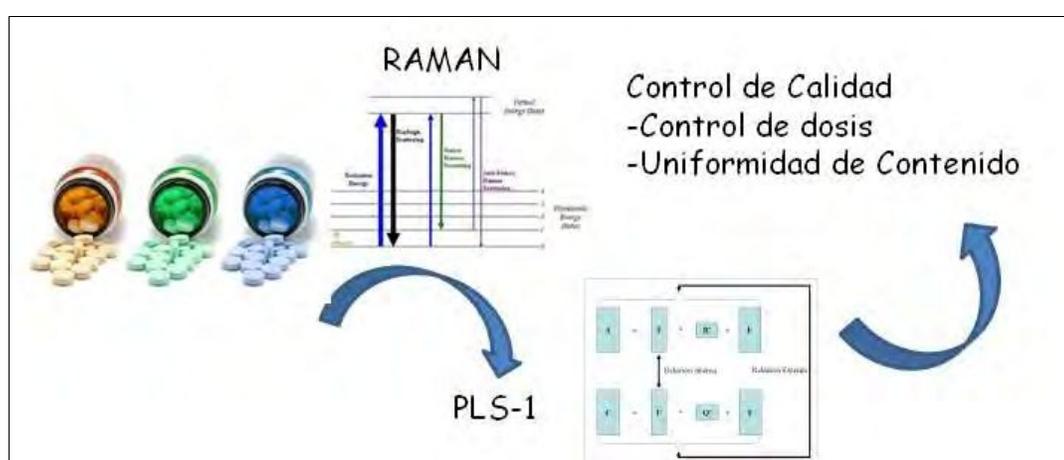
Se prepararon muestras de Paracetamol (PAR) con diferentes excipientes que se encuentran en formas farmacéuticas comerciales presentes en el mercado argentino. Las muestras fueron tamizadas mecánicamente, seleccionando las fracciones entre 50 y 100 mesh. Los espectros Raman fueron obtenidos a partir de muestras contenidas en viales de vidrio de 12 mm de diámetro, en el intervalo de $2911,5 - 100,0 \text{ cm}^{-1}$. Se analizaron un total de 20 muestras, por triplicado. Para determinar el contenido de PAR en las mezclas se desarrolló un modelo quimiométrico aplicando el algoritmo PLS [1] a señales Raman. El número óptimo de factores (LV) se determinó utilizando el gráfico de variancia explicada. La región espectral seleccionada fue $1881,9 - 246,1 \text{ cm}^{-1}$, utilizando el algoritmo de ventana móvil [2]. Los espectros fueron suavizados (*smoothing*) utilizando un algoritmo de orden 1 con un ancho de ventana de 11 sensores. Se examinaron las estadísticas y se evaluó el desempeño del método desarrollado analizando el conjunto de validación. Finalmente, el método desarrollado fue aplicado a la determinación del contenido de PAR en 3 muestras comerciales de comprimidos y 1 muestra para compresión directa.

El método desarrollado demostró ser útil para la determinación de PAR en mezclas sólidas y podría aplicarse a la prueba de uniformidad de unidades de dosificación.

Referencias

[1] Wold, H. *Soft Modelling by Latent Variables; the Non-Linear Iterative Partial Least Squares Approach en Perspectives in Probability and Statistics* 1975, Academic Press.

[2] Du, YP; Liang, YZ; Jiang, JH; Berry, RJ; Ozaki, Y (2004) *Anal Chim Acta* 501,183-191.



Desarrollo de una prueba de disolución para comprimidos de Fenbendazol y Praziquantel de uso veterinario utilizando un método UV-PLS

Vignaduzzo S.E.,^{1*} Operto M.A.,² Castellano P.M.¹

1. Área Análisis de Medicamentos e Instituto de Química Rosario (CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, Suipacha 531, S2002LRK - Rosario, República Argentina.
2. Área Análisis de Medicamentos, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, Suipacha 531, S2002LRK - Rosario, República Argentina.

e-mail: svignadu@fbioyf.unr.edu.ar

Las parasitosis intestinales que afectan a los caninos tienen como causales a nemátodos y céstodos. Éstos pueden producir trastornos clínicos como: disminución del apetito, mal aprovechamiento de los alimentos, anemia, hipoproteïnemia, retraso en el crecimiento, disminución de peso y muerte [1]. Estos parásitos pueden afectar ocasionalmente al hombre, especialmente a niños, constituyendo zoonosis parasitarias de amplia morbilidad [2]. Debido a la presentación mixta de estas parasitosis, combinaciones de diversos antiparasitarios son útiles para su control como por ejemplo, la asociación de Fenbendazol y Praziquantel.

En el presente trabajo se desarrolló una prueba de disolución para comprimidos de Fenbendazol (FEN) y Praziquantel (PRA) de uso veterinario empleando un método UV/PLS-1 para su cuantificación.

Los comprimidos comerciales tienen 500 mg de FEN y 50 mg de PRA. Las condiciones optimizadas para la prueba de disolución fueron: Aparato II, 75 rpm, 900 mL de un medio de disolución compuesto de una mezcla de 600 mL de HCl 0,5 N y 300 mL de etanol. Para la cuantificación de los analitos se utilizaron los datos UV en el rango de 200 a 400 nm. Con estas condiciones se construyeron los perfiles de disolución de dos marcas comerciales, una de las cuales no cumplió con los requerimientos farmacopeicos. Además, se construyeron los perfiles de disolución para los dos analitos utilizando un método HPLC de la bibliografía [3] como método de referencia. No se observaron diferencias significativas en la cuantificación de ambos analitos empleando UV/PLS y HPLC.

La prueba de disolución desarrollada resultó ser adecuada para el control de calidad de comprimidos de la asociación FEN-PRA. El método UV/PLS desarrollado puede ser una alternativa económica, rápida y menos contaminante al método HPLC para la cuantificación de los ingredientes farmacéuticos activos.

Referencias

- [1] García, M; Chávez, A; Casas, E; Díaz, D; Avendaño, J; Campos, B; Loayza, F (2002) *Rev Inv Vet*, 13,78-83.
- [2] Sánchez Acedo, C; Quílez Cinca, J; Del Cacho, E; López Bernard, F *Parasitología Veterinaria* 1999, McGraw Hill Interamericana.



Diatomeas Bentónicas y Parámetros fisicoquímicos como Indicadores de Cambios en la Calidad de Aguas Superficiales en el ex-Complejo Minero-Fabril Los Gigantes

Folguera, L.¹; Magallanes, J.^{1,2}; Gómez, N.³; Licursi, M.³

1. Comisión Nacional de Energía Atómica
2. Instituto de Investigación e Ing. Ambiental de la Universidad Nacional de San Martín;
3. Instituto de Limnología Dr. Raúl A. Ringuelet, CONICET-UNLP.

En el ex-complejo minero-fabril “Los Gigantes” (Provincia de Córdoba) se alojan residuos provenientes de actividades relacionadas a la minería y posterior procesamiento del uranio que fueron dispuestos en pilas (residuos sólidos) y diques (efluentes líquidos y barros) y que actualmente se están sometiendo a un proceso de restitución ambiental. El plan de monitoreo de Los Gigantes contempla la medición de parámetros fisicoquímicos de las aguas superficiales del predio y zonas linderas, así como el uso de taxocenosis de diatomeas como bioindicadores de contaminación minera. El uso de diatomeas bentónicas como indicadores de cambios en la calidad del agua ha sido utilizado exitosamente en ecosistemas pampeanos impactados antropogénicamente. En este trabajo se presentan los resultados de cuatro campañas de muestreo realizadas entre 2010 y 2011 en 28 sitios distribuidos en el ex-complejo minero. Durante las mismas se midieron 17 variables fisicoquímicas y se analizaron 400 frústulos de diatomeas tomados del sustrato rocoso (epiliton) y del sedimento de los ríos (episammon). El análisis quimiométrico de los resultados se llevó a cabo con el objetivo de evaluar las relaciones existentes entre los valores de los parámetros fisicoquímicos y la composición de los ensambles de diatomeas, con miras a obtener herramientas indicadoras del grado de impacto de la actividad minera en los sitios correspondientes. Se efectuaron Análisis por Componentes Principales y técnicas de clasificación (Clusters, K-means) y no lineales (redes neuronales artificiales del tipo Self-Organizing Maps –SOM). Los resultados muestran que los sitios se agrupan de acuerdo a la caracterización fisicoquímica del agua y a la composición de los ensambles de diatomeas. A partir de los gráficos de contornos obtenidos con la SOM resultaron significativas para la clasificación de los sitios 9 de las 88 especies de diatomeas.

Referencias

- [1] T.J. Ward, K.D.Ward, (2012) *Anal.Chem.* 84, 626.
- [2] T. Ikai, C. Yamamoto, M. Kamigaito, Y. Okamoto, (2008) *J. Chromatogr. B* 875, 2.
- [3] Y. Okamoto, E. Yashima, (1998) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37,1021-1043.
- [4] E. Yashima, C. Okamoto, Y. Okamoto, (1998), *Synlett* 344.

Uso de diagramas de dispersión en la interpretación del origen de los solutos en aguas subterráneas de la provincia de Tucumán

Rodríguez M. *; Rodríguez Areal M.; Sales A.

Instituto de Química Analítica. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471. San Miguel de Tucumán.

*e-mail: monanni@fbqf.unt.edu.ar

En el noreste de la provincia de Tucumán, se encuentra la cuenca del río Calera; en esta zona habita una gran población que desarrolla la agricultura y la ganadería como actividad productiva. El uso del agua subterránea en esta región es de gran importancia debido al bajo caudal medio anual del río Calera, río más importante de la zona. La composición iónica de estas aguas está condicionada a la gran diversidad litológica de la cuenca [1]. Las relaciones entre las especies disueltas en el agua pueden brindar información acerca del origen de los solutos y de los procesos que generaron la composición iónica de las mismas [2].

El objetivo de este trabajo fue identificar y analizar los minerales que podrían actuar como posibles fuentes de solutos presentes en el agua de la región. Para ello se realizaron diagramas de dispersión con el fin de determinar correlaciones y tendencias entre iones aportados por la disolución e hidrólisis de diferentes minerales presentes en el área de estudio.

Se recogieron y analizaron 41 muestras de agua subterráneas pertenecientes a la cuenca del río Calera. Se realizaron los análisis químicos que permitieron conocer los valores de concentraciones de los iones mayoritarios. Se usaron para el análisis químico las técnicas normalizadas sugeridas en el APHA, AWWA, WPCF (1992) [3]. Con estos datos se analizaron las relaciones entre los iones: sodio, potasio y cloruro; calcio, magnesio, sulfato y bicarbonato y se estudiaron reacciones de intercambio catiónico.

Se determinó que la halita sería la fuente principal de sodio en la zona aunque no la única mientras que el ión potasio podría ser originado por la presencia de feldespato potásico. El ión calcio debe su presencia en las aguas a la disolución de calcita y yeso, siendo este último la fase mineral que da origen también al ión sulfato. La fuente principal de magnesio es la dolomita, aunque podría provenir también de aluminosilicatos.

Referencias

- [1] D'Urso, C., Rodríguez, G., Sales, A. y Rodríguez, M. (2007). "Hidroquímica de la cuenca del río Calera, provincia de Tucumán, República Argentina". *Estudios Geológicos*, 63(1), 53-63. ISSN: 0367-0449.
- [2] Mohsen, J. (2005). "Major ion chemistry of groundwaters in the Bahar area, Hamadan, western Iran". *Environ Geol.* 47: 763-772.
- [3] APHA, AWWA, WPCF. "Standard Methods for the Examination of water and wastewater". 1992. Editorial Díaz de Santo S.A. Madrid, España.

Determinación de la adulteración de especias culinarias mediante espectroscopía NIR y análisis multivariante

Di Anibal, C.*; Trentanni-Hans, G; Albertengo, L.; Rodríguez, M.S

INQUISUR (UNS-CONICET), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca

*e-mail: carolina.dianibal@uns.edu.ar

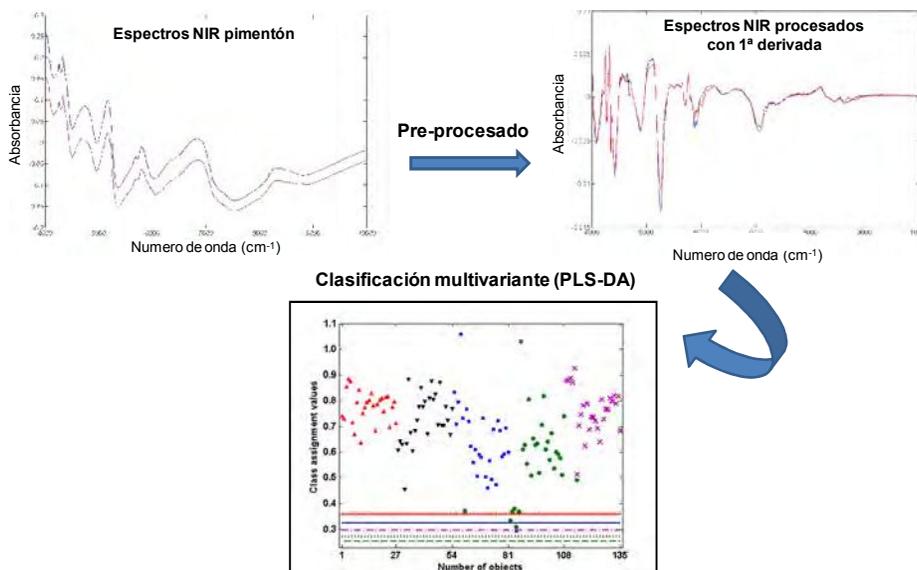
El color de un alimento es uno de los principales atributos que define la calidad organoléptica del mismo. Las especias culinarias, altamente coloreadas, pierden su color a lo largo del tiempo y pueden parecer menos atractivas, por lo que han sido objeto de prácticas fraudulentas como la adición de colorantes no autorizados (Sudan) con el fin de obtener beneficios económico-comerciales. Los colorantes Sudan son una familia de compuestos azoicos sintéticos de intensa tonalidad rojiza, muy estables y clasificados como carcinógenos de clase 3 [1], con potencial mutagénico [2,3]. Por consiguiente, la utilización de estos colorantes en alimentos está completamente prohibida ya que representa una amenaza para la salud pública.

La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) se utiliza en la industria alimentaria para el control y monitoreo de procesos y para la evaluación de la calidad de productos, además de detectar fraudes y adulteraciones alimentarias [4]. NIR es una técnica rápida y posee la ventaja de medir la muestra en su estado original. El análisis multivariante es una herramienta poderosa y adecuada para extraer la mayor cantidad posible de información útil y relevante de datos espectrales, proporcionando una amplia variedad de algoritmos en función de la naturaleza del problema en estudio.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de metodologías analíticas de *screening* que sean rápidas, simples, económicas y confiables, para determinar colorantes Sudan en especias culinarias. Dichas metodologías están basadas en el uso de espectroscopia NIR con clasificación multivariante. La idea es desarrollar modelos de clasificación con el fin de detectar si un alimento está o no adulterado a un cierto nivel de concentración y, si lo está, poder identificar qué tipo de colorante contiene.

Referencias

- [1] IARC (International Agency for Research on Cancer) (1975) Lyon. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man: some aromatic azo compounds 8:224–231
- [2] Xu, H., Heinze, T.M., Chen, S., Cerniglia, C.E., Chen, H. (2007). *Applied and Environmental Microbiology*, 73, 7759-7764.
- [3] Fonovich, T. (2013). *Drug and Chemical Toxicology*, 36, 343-352.
- [4] Alander, J.T., Bochko, V., Martinkauppi, B., Saranwong, S., Mantere, T. (2013). *International Journal of Spectroscopy*, Volume 2013, Article ID 341402, 36 pages.



Caracterización multivariada de forrajes nativos de Corrientes y rizosfera de acuerdo a su contenido mineral

Villafañe, R.N.^{1*}; Bernardis, A.C.²; Pellerano, R.G.³; Massa, S.M.²; Marchevsky, E.J.¹

1. Instituto de Química de San Luis (INQUISAL), CONICET, Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.
2. Facultad de Ciencias Agrarias, UNNE, Sargento Cabral 2131, Corrientes, Argentina
3. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste - CONICET, Av. Libertad 5470, Corrientes, Argentina

*e-mail: noelia0618@gmail.com

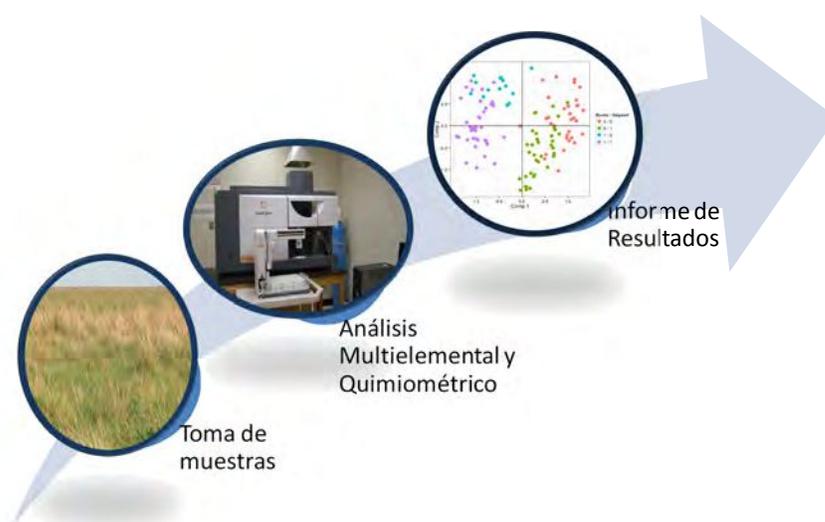
En la región centro-sur de Corrientes, las especies *Andropogonlateralis* (Nees) y *Sorghastrumcetosum* son valiosas en la producción de pasturas para ganado bovino. Un rango de funciones biológicas en las raíces de las plantas tales como la absorción, respiración y exudación, pueden modificar considerablemente la composición química del suelo en la vecindad de las raíces: concentración de nutrientes, elementos tóxicos, concentración de complejos, pH, potencial redox, y presiones parciales de gases entre otros [1].

En este trabajo, se presentan los resultados multielementales de 40 muestras vegetales y su rizosfera de emplazamiento, recolectadas en campos correspondientes a la región noroeste de la provincia de Corrientes, Argentina durante febrero-abril de 2014. Las concentraciones de los elementos minerales estudiados fueron determinadas usando un espectrómetro ICP-AES marca Varian (Vista-PRO radial) con calibración automática y periódica. Fueron determinadas las concentraciones de 26 elementos (Al, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mo, Na, Ni, P, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn) para la caracterización química y posterior clasificación quimiométrica.

La matriz de datos resultante se analizó utilizando tres técnicas de análisis quimiométrico: Análisis de Componentes Principales (PCA), Análisis de Conglomerados (CA) y Análisis Discriminante Lineal (LDA) [2]. Los resultados de PCA lograron resumir la variabilidad presente en la base de datos (mayor al 70%) y detectar relaciones entre los elementos estudiados. En el análisis de conglomerados se realizó un dendograma (método de Ward y distancia euclídea) que permitió confirmar las relaciones entre los elementos estudiados. Mediante el análisis discriminante lineal se pudo caracterizar el mismo sistema con un porcentaje de acierto mayor al 95%.

Referencias

- [1] Hinsinger, P; Plassard, C; Jaillard, B. (2006) *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 210-213
- [2] Varmuza, K; Filmozer, P. *Introduction to Multivariate Statistics Analysis in Chemometrics*. 2009, CRC Press



Fast pesticide residue analysis in food by high performance liquid chromatography with diode array detector and multivariate curve resolution

*Emanuella Santos; Licarion Pinto; Mário Cesar Ugulino de Araújo**

Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria/Universidade Federal da Paraíba/CCEN/Departamento de Química, Caixa Postal 5093, CEP 58051-900, João Pessoa, PB, Brasil.

*e-mail: laqa@quimica.ufpb.br

The demand for low cost chemicals that increases agriculture productivity has attracted the government's attention due to its frequent and inadequate use [1]. In Brazil, since 2001, ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) monitors pesticide residues in foods through the PARA (Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxicos) [2]. Despite monitored cultures did not include all foods, which make use of pesticides in their cultivation, the quantity and variety of foods monitored has increased with the support of laboratories accredited by ANVISA [2]. These foods are monitored since 2001 and it has been identified the presence of pesticide residue in them, in some cases above the MRL (Maximum Residue Limit) and in others the improper use in their cultivation [2]. Despite pesticide waste is identified, most of these contaminated foods present in the internal market are not withdrawal.

Although many laboratories have been monitoring these foods, there is a delay in reports sending, and in some reports some foods are not analyzed even they are already monitored by the PARA [2]. This delay may occur due to interferences of the samples constituents into the chromatographic detection, since the official sample preparation method used is the QuEChERS [2], which is a non-selective extraction methodology. To circumvent the presence of interfering in these analyzes, this work was developed a chromatographic elution with second-data treatment [3] for quantification of seven pesticides residues.

Analyses were performed on a HPLC-DAD ultimate 3000 Dionex with a six valves injector with a fixed loop of 20 μ L. The elution was done in four minutes with 0.5 mL.min⁻¹ of flow rate and spectra were recorded in UV region with a frequency of 5 Hz. The data were analyzed by MCR-ALS and the REP values found for Carbendazim, Thiabendazole, Fuberidazole, Carbofuran, Carbaryl, Flutriafol and 1-naphthol ranged between 2.3 and 9.0%.

Referencias

- [1] Ministério da agricultura pecuária e abastecimento. MAPA. Análise de Resíduos e Contaminantes em Alimentos. [Online] [acessado em: 15 de julho de 2015]. www.agricultura.gov.br.
- [2] ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia. Portal ANVISA. [Online] [acessado em: 15 de julho de 2015]. <http://portal.anvisa.gov>.
- [3] Escandar, G.M., Goicoechea, H.C., de la Peña, A.M., Olivieri, A.C (2014). *Analytica Chimica Acta*, 806, 8-26

Procesamiento quimiométrico de datos cinético-fluorescentes de tercer orden para la determinación de vitamina B1 en diversas matrices complejas

Fragoso, W. D.¹; Olivieri, A.C.²

1. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil
2. Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario (2000), Argentina.

*e-mail: wallace.fragoso@gmail.com

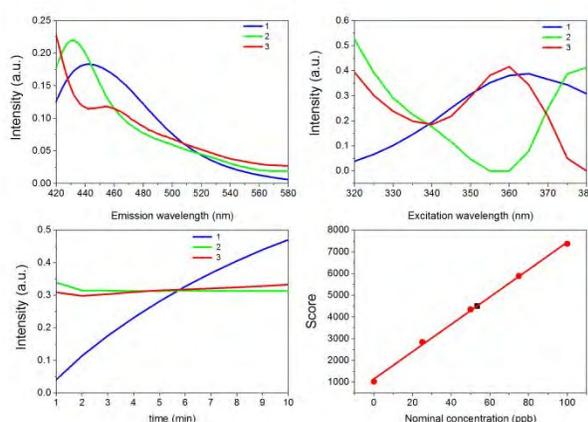
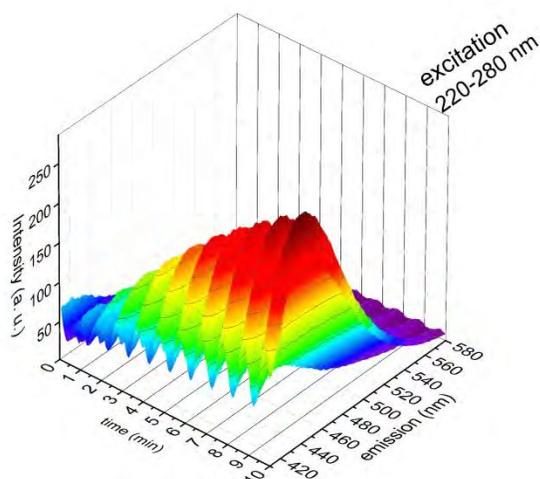
La vitamina B1 o tiamina es importante para el funcionamiento del sistema nervioso, los músculos y el corazón, e interviene en el metabolismo de la glucosa. Su deficiencia está asociada a diferentes cuadros clínicos, incluyendo el síndrome de Wernicke-Korsakoff o beriberi [1]. La tiamina está presente en diversos alimentos, en suplementos multi-vitámicos y en fluidos biológicos como la orina; en todos los casos se trata de matrices complejas en las que existen múltiples interferentes potenciales.

Con el objeto de evitar las complicaciones de los métodos tradicionales de análisis de tiamina en este tipo de muestras (pre-tratamiento y limpieza extensiva de las muestras, largas corridas cromatográficas, etc.), se propone estudiar la potencialidad del análisis multi-vía de datos de tercer orden, aprovechando la capacidad de la tiamina de oxidarse a un producto fluorescente por reacción con ión Hg^{2+} en medio alcalino. El logro de la ventaja de segundo orden permitiría el análisis de tiamina aún en presencia de interferentes fluorescentes.

Para este propósito, se prepararon soluciones de calibración de tiamina en el rango de concentraciones de 0 a 100 $\mu g L^{-1}$, se trataron con Hg^{2+} 1.0 mM en buffer fosfato de pH 12, y se midieron diez matrices de excitación-emisión de fluorescencia ($\lambda_{exc}=220-280$ nm y $\lambda_{em}=420-580$ nm) en 40 segundos durante un tiempo total de 10 minutos. Los datos generados se trataron con varios algoritmos multi-vía implementados en el programa MVC3[2], tales como análisis paralelo de factores, tanto en la versión clásica de cuatro vías como en la aumentada de tres vías, y resolución multivariada de curvas [3]. Los resultados indican que los diferentes modelos pueden aislar eficientemente la señal del analito (en términos de perfiles de excitación, emisión y cinético) de las de los interferentes. Se ilustrará la potencialidad de este método en el análisis de tiamina en suplementos multi-vitámicos, jugos de fruta, cerveza y orina humana, comparando los resultados provistos por los distintos modelos multi-vía.

Referencias

- [1] Álvarez, M. J. S., Vera, D. G. Z. (2008) *Medicina* 13, 137-139.
- [2] Olivieri, A. C., Wu, H. L., Yu, R. Q. (2012) *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 116, 9-16.
- [3] Escandar, G., Olivieri, A. C. *Practical three-way calibration*, 2014, Elsevier.



The successive projections algorithm for interval selection in PLS-DA

Fernandes, D.D.¹, Gomes, A. A.¹, Pinto, L.¹, Vêras, G.², Galvão, R. K. H.³, Araujo, M.C.U.^{1*}

1. Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, LAQA.
2. Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciência e Tecnologia, LQAQ.
3. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Divisão de Engenharia Eletrônica.

*e-mail: mariougulino@gmail.com laqa@quimica.ufpb.br

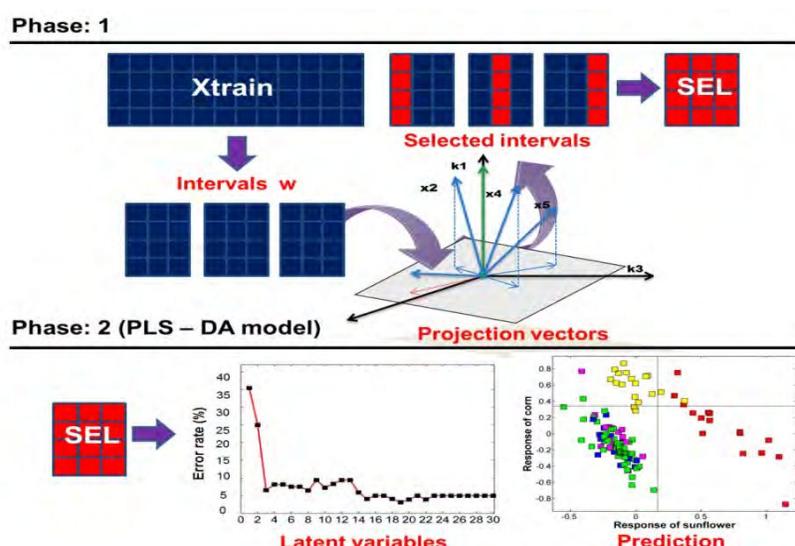
The development of new analytical methods often benefits from the use of chemometric models to handle data from multiple analytical channels. In this context, a major challenge is to deal with non-informative and/or redundant variables [1]. Many tools for selecting variables have been used in the chemometric literature, interval selection for partial least squares [2], successive projections algorithm [3], among others. Most of these methods were developed in the context of multivariate calibration. However, the benefits of variable selection were also stated in classification problems.

The successive projections algorithm (SPA) has been specifically designed to select subsets of variables with little multi-collinearity in order to improve the predictability of MLR models [3]. However, later contributions are included [3]. In this context, this paper proposes a new approach involving the use of SPA for selecting intervals for partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). iSPA-PLS-DA algorithm is proposed to select the optimum combination of intervals based on the error rate obtained in PLS-DA resulting model. iSPA-PLS-DA algorithm is tested in three case of studies: (i) on oil classification (ii) in the presence of gluten by NIR spectroscopy, and (iii) the classification of bacterial strains based on digital images. The results were compared with those obtained using PLS-DA, without variable selection.

The proposed algorithm iSPA-PLS-DA, provides well classification in the three cases of studies, with correct classification rates always higher or equal to those obtained by Full-PLS-DA. It is also interesting to note that iSPA-PLS-DA models involves a smaller number of input variables, which can be considered an additional advantage, considering the parsimony principle. Therefore, iSPA-PLS-DA can be considered as a valid alternative to the use in chemometric classification problems.

References

- [1] Xiaobo, Z., Jiewen, Z., Povey, M. J.W., Holmes, M., Hanpin, M., Anal. Chim. Acta (2010), 667, 14-32.
- [2] Nørgaard, L., Saudland, A., Wagner, J., Nielsen, J. P., Munck, L., Engelsen, S. B., (2000), Appl. Spectrosc. 54, 413-419.
- [3] Gomes, A. A., Galvão, R. K. H., Araújo, M. C. U., Vêras, G., Silva, E. C., (2013) Microchem J 100, 202-208.



Modelado de datos de tercer orden mediante cromatografía líquida de alta resolución y matrices emisión-excitación de fluorescencia para la cuantificación de pesticidas en frutas

Montemurro, M.^{1*}; Licarion, P.²; Véras, G.³; de Araújo Gomes, A.²; Culzoni, M. J.¹; Ugulino de Araújo, M. C.²; Goicoechea, H.C.¹

1. Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, 3000, Santa Fe, Argentina
2. Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria (LAQA) Universidade Federal da Paraíba, CCEN, Departamento de Química, Caixa Postal 5093, CEP 58051-970, João Pessoa, PB, Brasil. Fax: +55 83 3216-7437, Phone: +55 83 3216-7438 Entidad, Universidad donde realiza sus investigaciones el autor II, dirección.
3. Departamento de Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, 58.429-500 Campina Grande, PB, Brazil

*e-mail: milagrosmontemurro@gmail.com

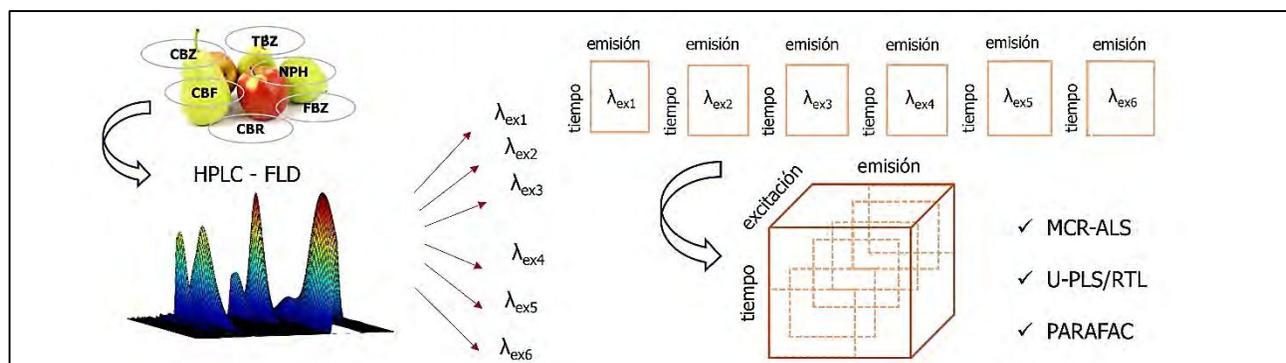
La utilización masiva de agroquímicos y el consiguiente avance de la legislación regulatoria en este campo dan origen a una continua demanda de métodos para la determinación de residuos de estas sustancias en alimentos, a los fines de garantizar la seguridad alimentaria de la población. La generación de datos de orden superior y el modelado de los mismos mediante algoritmos de calibración multivariada permite no sólo disminuir tiempos y costos de análisis de los compuestos de interés, sino también hacerlo en presencia de interferentes no calibrados, al mismo tiempo que se aumenta la sensibilidad [1].

En este trabajo se presenta un método para la cuantificación de carbendazim, tiabendazol, fuberidazol, carbofuran, carbaril y 1-naphtol en muestras de frutas, basado en la generación de datos cromatográficos de tercer orden y su modelado con tres algoritmos diferentes. Los datos fueron obtenidos empleando cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) acoplada a un detector de fluorescencia de barrido rápido, recolectando para cada muestra varias matrices de tiempo de elución-emisión, a diferentes longitudes de onda de excitación [2].

Se analizaron 15 muestras de calibración y 13 de validación, conteniendo cada una la mezcla de los seis analitos en diferentes concentraciones. El modelado de los datos se realizó utilizando tres algoritmos: U-PLS/RTL, PARAFAC y MCR-ALS, el último adaptado para modelado de datos de tercer orden. U-PLS/RTL fue el algoritmo que logró los mejores resultados, con errores relativos (REP) entre 5 y 11 %. Las muestras fueron analizadas también mediante modelado de segundo orden, seleccionando una longitud de onda de excitación de compromiso, de manera de comparar los resultados con los obtenidos por tercer orden. Se mejoraron la predicción y las cifras de mérito al pasar de segundo a tercer orden, alcanzándose límites de detección de 0.5-5 ppb. El método se empleó de manera satisfactoria para la cuantificación de cinco de los seis pesticidas en muestras reales de manzana, pera y ciruela.

Referencias

- [1] Escandar, G.M.; Goicoechea, H.C.; Muñoz de la Peña, A.; Olivieri, A.C. (2014) Anal. Chim. Acta, 806, 8–26.
- [2] Lozano, V.A.; Muñoz de la Peña, A.; Durán-Merás, I.; Espinosa Mansilla, I.; Escandar, G.M. (2013) Chemom. Intell. Laborat. Syst. 125, 121–131.



Clasificación multivariada de mieles de Corrientes según el origen geográfico basado en parámetros físico-químicos

Fechner, D. ^{1,3*}; Moresi, A. ^{1,2}; Ruiz Díaz, J. ^{1,2}; Pellerano, R. ^{1,3}; Vazquez, F. ^{1,2}

1. FACENA-UNNE. Av. Libertad 5450, Corrientes, Argentina.
2. LABAPI, UNNE. Av. Libertad 5450, Corrientes, Argentina.
3. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

*e-mail: fechnerdiana@gmail.com

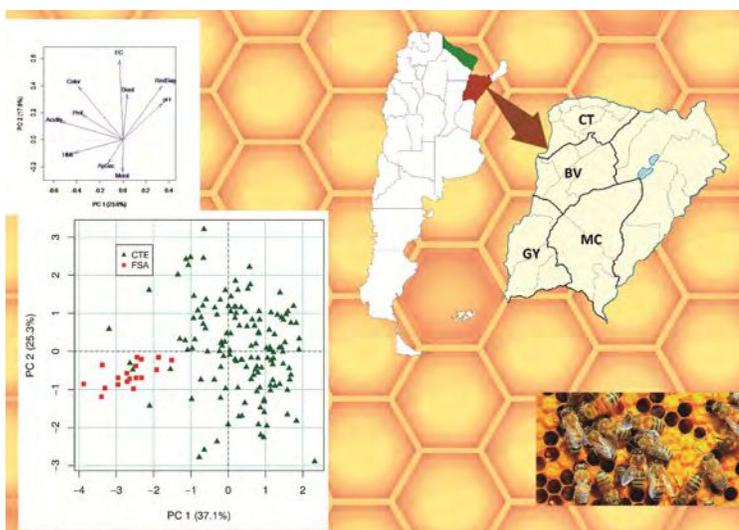
Los productores, los consumidores, la industria alimentaria y las autoridades reguladoras están interesados en la correcta clasificación de origen, la trazabilidad y la calidad de las mieles. La calidad de la miel es un parámetro multi-factorial vinculado al origen botánico y geográfico, que afecta a su valor comercial. La Denominación Origen Protegidas (DOP) es un valor añadido para el reconocimiento de una calidad diferenciada, consecuencia de características propias y diferenciales, debidas al medio geográfico en el que se producen, en este caso, las mieles. En este contexto, se deben desarrollar análisis rápidos, fiables y económicos válidos para la autenticación de la miel [1]. Centrándose en este aspecto, el objetivo propuesto en este trabajo fue la clasificación geográfica de miel de la provincia de Corrientes mediante la evaluación quimiométrica de parámetros físico-químicos tradicionales.

La clasificación multivariada se realizó en base a parámetros físico-químicos (humedad, conductividad eléctrica, pH, hidroximetilfurfural, color, acidez libre, contenido de azúcares reductores, actividad de la diástasa, y prolina) determinados según AOAC Official Method [2] en 141 muestras recogidas de cuatro cuencas apícolas de la provincia de Corrientes. El análisis de componentes principales (PCA) y el análisis discriminante lineal (stepwise-LDA) [3] se utilizaron para poner de relieve la estructura de datos y encontrar las relaciones entre los parámetros físico-químicos y el origen geográfico de la miel.

Los parámetros más relevantes obtenidos mediante la selección de variables del LDA fueron: humedad, conductividad eléctrica, pH, acidez y HMF. El modelo obtenido diferenció con precisión las muestras de miel de la provincia de Corrientes por validación externa utilizando muestras de la provincia de Formosa, con una capacidad de predicción de 98,7%.

Referencias

- [1] De la Guardia, M., & Illueca, A. G. *Food Protected Designation of Origin: Methodologies and Applications*. 2013, Elsevier Science.
- [2] AOAC. *AOAC Official methods of analysis (16th ed.)*. 1996, Washington D.C.
- [3] R Development Core Team. (2011). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. 2011, Viena, Austria.



Herramientas de diseño experimental aplicadas a la optimización de un método analítico para la determinación de Cd en infusiones y bebidas comerciales mediante espectrometría de fluorescencia atómica

Fiorentini, E.F.¹; Castro Grijalba, A.^{1,2}; Wuilloud, R.G.^{1,2,*}

1. Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Padre J. Contreras 1300, (5500) Mendoza, Argentina.
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

*e-mail: rodolfowuilloud@mendoza-conicet.gob.ar

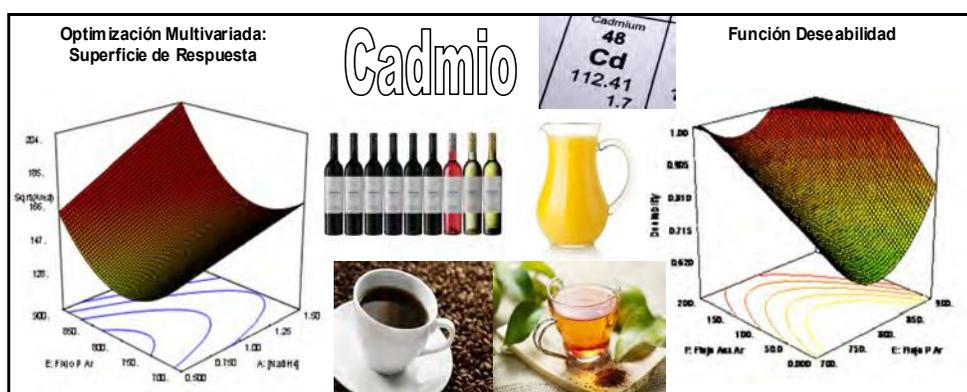
El Cd es uno de los metales más tóxicos existentes y por lo general, se encuentra en concentraciones muy bajas (ppb o ppt) [1]. Por esta razón, es importante utilizar una técnica analítica que permita su determinación en estudios ambientales y toxicológicos con bajos niveles de límite de detección. La espectrometría de fluorescencia atómica (AFS) con generación de vapor frío (CV) es una técnica con muy bajos límites de detección del orden de los $\mu\text{g/L}$ [2]. Sin embargo, debido a que son muchos los parámetros que influyen su respuesta instrumental es útil para la optimización utilizar un diseño experimental.

El objetivo de este trabajo fue optimizar las variables que influyen en la determinación de Cd mediante CV-AFS. Se evaluaron: concentración de solución transportadora, concentración de borohidruro de sodio, temperatura de atomización, flujo de gas transportador, flujo de gas auxiliar, de soluciones transportadora y reductora. Se utilizó un diseño factorial fraccionado a dos niveles con resolución IV para evaluar qué factores influían significativamente sobre la respuesta: la intensidad de fluorescencia. Los 7 factores evaluados resultaron ser significativos. Posteriormente, se realizó un diseño central compuesto centrado en las caras con el objetivo de generar una superficie de respuesta y obtener un modelo que describiera el sistema. Se utilizó la función deseabilidad para encontrar los valores de las variables donde la respuesta fue máxima[3]. Se compararon los resultados obtenidos con los obtenidos con la metodología de optimización clásica univariante.

Finalmente, se evaluó la posibilidad de emplear el método optimizado para la detección y cuantificación de Cd en muestras complejas como diferentes vinos de la provincia de Mendoza, jugos comerciales y bebidas de consumo habitual (café y té). Los estudios de recuperación generaron valores entre 90 y 110%. Las concentraciones de Cd en las muestras fueron menores que las establecidas por las legislaciones.

Referencias

- [1] Nordberg, G.; Fowler, B.; Friberg, L. *Handbook of Toxicology of Metals*. 2007, Elsevier.
- [2] Beijing Rayleigh Analytical Instrument Corp. *Handbook of atomic fluorescence spectrometry*.
- [3] Miller, J.N.; Miller, J.C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 2010, Prentice Hall.



“Estudio electroquímico de timol, carvacrol y eugenol para su determinación simultánea en miel, utilizando como herramienta complementaria la quimiometría”

Tonello, N. ^{1*}; Robledo, S. ²; Moressi, M.; D'Eramo, F.; Marioli, J. M

1. Universidad Nacional de Río Cuarto. Facultad Cs. Exactas Físicoquímicas y naturales.
2. Universidad Nacional de Río Cuarto. Facultad de Ingeniería.

*e-mail: nataliavtonello@gmail.com

Las abejas se ven afectada por una enfermedad parasitaria con alta incidencia desde hace ya algunas décadas sobre colonias de *Apis mellifera* L., denominada varroasis. Esta se ha transformado en el principal obstáculo para el desarrollo de la apicultura [1]. Para el tratamiento de la Varroa, se han llevado a cabo investigaciones basadas en el uso de aceites esenciales, extraídos de plantas aromáticas, para reemplazar los acaricidas sintéticos que originan problemas de contaminación y residualidad. Sin embargo el uso de estos aceites esenciales pueden producir cambios en las características organolépticas de la miel, por ejemplo, la presencia de algunos compuestos volátiles puede ser percibida por el ser humano cuando su concentración supera los 1,6 mg/kg[2].

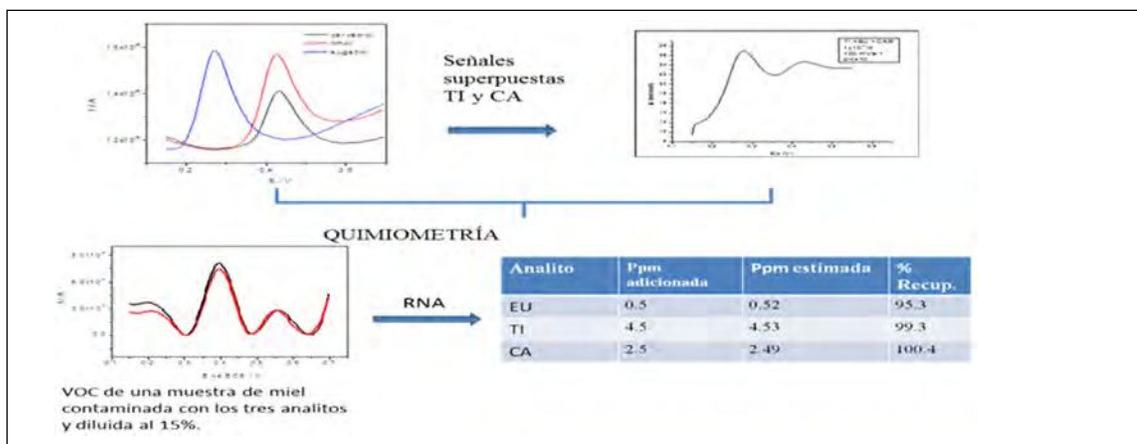
En este trabajo se estudia la respuesta electroquímica de timol (TI), carvacrol (CA) y eugenol (EU) como componentes de aceites esenciales con el fin de desarrollar una metodología electroanalítica para su determinación simultánea en miel.

Para estos estudios se utilizó un electrodo de carbón vítreo y las técnicas de voltamperometría cíclica y de onda cuadrada. El estudio de la respuesta electroquímica de los analitos se realizó modificando variables, tales como la concentración del analito, la velocidad de barrido de potencial y el pH del medio de reacción. Debido a que la respuesta electroquímica de TI y CA se superponen se recurrió al uso de herramientas quimiométricas para su cuantificación. Para ello, se aplicó una metodología para respuestas de comportamiento no lineal, redes neuronales artificiales, para obtener un modelo de calibración multivariado. La metodología electroanalítica desarrollada fue aplicada al análisis de muestras de miel fortificadas con dichos analitos.

A partir del análisis de la exactitud y precisión entre la concentración nominal y la estimada para ambos métodos, se pudo concluir que el método de RNA es un buen modelo para cuantificar CA, TI y EU en muestras de miel.

Referencias

- [1] Anderson, D. and J. Trueman (2000). *Experimental & Applied acarology*, **24**(3)165-189.
- [2] Bogdanov, S., A. Imdorf, and V. Kilchenmann (1998). *Apidologie*, **29**(6) 513-524.



Caracterización de vinos blancos argentinos en base a la variedad de uva empleando electroforesis capilar y análisis discriminante lineal (LDA) de modelos de Tucker.

Azcarate, S.M.^{1,2*}; Gomes, A.A.³, Vera Candiotti, L.⁴; Camiña, J.M.^{1,2};
Araújo, M.C.U.³; Goicoechea, H.C.⁴

1 Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina

2 Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, La Pampa, Argentina

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

4 UFPB, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química. João Pessoa – Paraíba -Brasil.

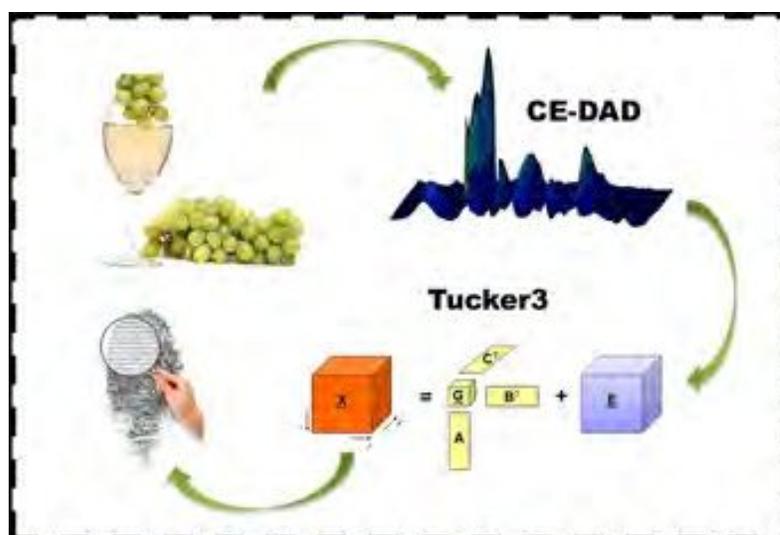
*e-mail: silvanaazcarate@gmail.com

La calidad y el precio de un vino están relacionados con el tipo de uva utilizada en su producción, siendo éste uno de los principales motivos de adulteraciones. [1] Para asegurar los derechos de consumidores y productores es necesario el avance continuo en los campos de nuevas metodologías analíticas para el control de calidad de los alimentos y bebidas en general. [2-3] Este trabajo presenta la utilización conjunta de electroforesis capilar con detección de datos por DAD (CE-DAD) y descomposición por el método de Tucker3 junto con un posterior análisis discriminante lineal (LDA) para desarrollar una huella dactilar de vinos blancos argentinos con respecto al variedad de uva (Chardonay, Sauvignon blanc y Torrontés). Los electroferogramas se registraron durante 10 min, y los datos se obtuvieron mediante el registro de espectros UV entre 220 y 400 nm cada 2 nm y cada 0,3 s.

Las matrices CE-DAD, debido a su alta complejidad, fueron descompuestas empleando el método de Tucker3, con restricción de no negatividad (en los modos instrumentales) empleando 15 factores en el modo 1 (muestras), 2 en modo 2 (electroferogramas) y 6 en el modo 3 (espectral). Las cantidades de factores fueron seleccionados en base a un análisis previo de descomposición en valores singulares. Se realizó un LDA sobre los escores del modelo Tucker3 que permitió discriminar los vinos blancos argentinos con respecto a la variedad de uva. El análisis en conjunto de los escores de Tucker3, de los perfiles espectrales recuperados con base en los pesos del tensor G, permitió generar una huella dactilar química varietal de las muestras de vinos blancos argentinos.

Referencias

- [1] Serrano-Lourido, D.; Saurina, J.; Hernández-Cassou, S.; Checa, A. (2012). Food Chem., 135, 1425–1431.
- [2] Garrido-Delgado, R.; López-Vidal, S.; Arce, L.; Valcárcel, M. (2010). J. of Sep. Sci., 32, 3809–3816.
- [3] Luykx, D.M.A.M.; Van Ruth, S.M. (2008). Food Chem., 107, 897-911.



Modelagem de dados não lineares usando Kernel-PLS com seleção de intervalos empregando o algoritmo das projeções sucessivas

Almeida, V.E.¹; Gomes, A.A.¹; Galvão², R.K.H., Goicoechea³, H.C., Araújo², M.C.U.*

1. UFPB, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química. João Pessoa – Paraíba -Brasil.

2. ITA, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – São Paulo – Brasil.

3. UNL, Facultad de Bioquímica y Ciencias - Santa Fe - Argentina.

*e-mail: laqa@quimica.ufpb.br

Em geral, nos métodos analíticos é sempre observado uma relação linear entre sinal medido e concentração de analito em uma dada faixa de concentração. Contudo, em alguns métodos podem ocorrer desvios pronunciados de linearidade nos modelos desenvolvidos para relacionar sinal e concentração. Dentre as estratégias de modelagem não linear destaca-se a técnica Kernel-PLS (K-PLS) [1], em que o inconveniente da não linearidade é contornado por uma transformação da matriz original não linear em uma matriz linear no espaço característico dado pela função Kernel [2].

Uma abordagem bastante conhecida e utilizada na calibração multivariada linear é a etapa de seleção de variáveis usando o algoritmo das projeções sucessivas (SPA) que, por remover as variáveis não informativas, garante modelos mais seletivos, com melhor parcimônia e possivelmente maior acurácia. Neste trabalho é apresentada uma extensão do SPA como ferramenta de seleção de intervalos combinados com o Kernel-PLS (o *i*SPA-K-PLS). A formulação proposta é uma generalização da aplicação do SPA em conjunto com o PLS no caso da modelagem linear [3].

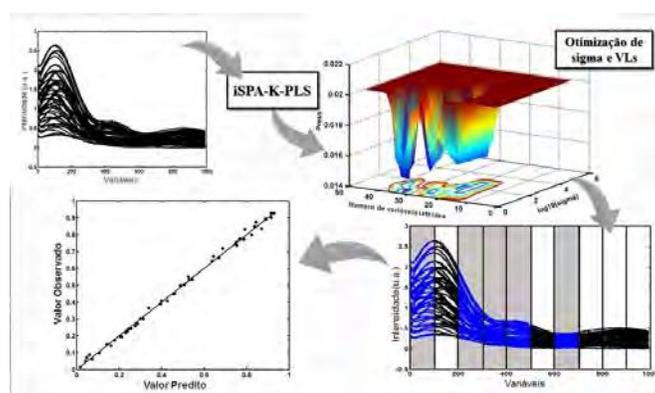
A capacidade preditiva do *i*SPA-K-PLS foi investigada na quantificação de um analito em um conjunto de dados simulados com 100 amostras de calibração (concentração de 0,005 a 0,997 unidades) nas quais a concentração e o sinal obedecem uma relação quadrática. Modelos K-PLS sem seleção de variáveis e PLS convencional foram também empregados para propósito de comparação. Para todos os casos os parâmetros dos modelos (número de variáveis latentes e parâmetros Kernel) foram otimizados empregando validação cruzada completa. Os modelos resultantes foram usados na predição de 50 amostras em concentração aleatória (0,017 a 0,929 unidades). Os resultados obtidos são mostrados em termos de erro relativo de predição (REP) e R² respectivamente, o melhor resultado foi observado utilizando o *i*SPA-K-PLS (2,46 e 0,998) contra 3,48 e 0,996 obtido pelo K-PLS, 6,27 e 0,988 para PLS. OS resultados obtidos mostram que a seleção de variáveis empregando o SPA é uma estratégia potencialmente útil em calibração não linear.

Referencias

[1] Kirkup, L., Mulholland, M. (2004). *Journal of Chromatography*, 1029, 1-11.

[2] Rosipal, R., Trejo, L. J. (2001) *Journal of Machine Learning Research*, 2, 97-123.

[3] Gomes, A.A., Galvão, R.K.H., Araújo, M.C.U., Vêras, G., Silva, E. C. (2013) *Microchemical Journal*, 110, 202–208



Modelagem de matrizes excitação-emissão via Análise de Fatores Paralelos para determinação de hidrocarbonatos policíclicos aromáticos bebidas destiladas

Silva, A. C.; Pinto, L.; Gomes, A. A.; Araújo, M. C. U.*

Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria (LAQA) UFPB, CCEN, DQ, Caixa Postal 5093, CEP 58051-970, João Pessoa, PB, Brasil.

*e-mail: laqa@quimica.ufpb.br

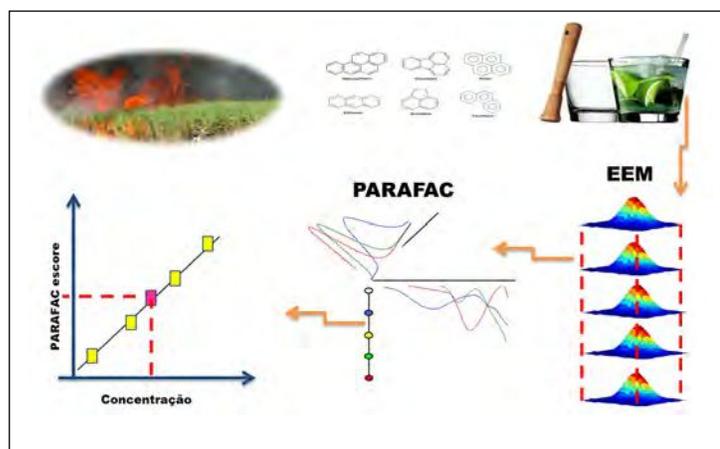
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) são contaminantes orgânicos, rapidamente absorvidos por todas as vias de exposição devido ao seu caráter lipofílico [1]. As bebidas destiladas são um tipo de produto com alto grau de contaminação por HPA's devido à maneira como são produzidas. No caso do rum e da cachaça, a contaminação se dá através da queima do canavial antes da colheita. Já na vodca, a contaminação é por meio do cultivo dos grãos e cereais. Devido à estrutura aromática os HPA's possuem propriedades fluorescentes, tornando assim o uso da técnica de espectrometria de fluorescência molecular útil para o monitoramento desses compostos [2].

Nesse contexto, é apresentada uma metodologia rápida, relativamente simples e de baixo custo para quantificação simultânea de cinco HPA's (benzo[a]pireno, fluoranteno, acenafteno, antraceno e pireno) em três tipos de bebidas destiladas (rum, cachaça e vodca), empregando espectrometria de fluorescência com EEM-3D e calibração de segunda ordem para contornar a presença de potenciais constituintes não esperados. As EEM foram registradas na faixa espectral (λ_{EX} : 240-420 nm, λ_{EM} : 315-589 nm). A rotina empregada para correção de espalhamento foi implementada por Bro [3]. Os modelos de calibração foram construídos via PARAFAC usando a interface MVC2 e validados através de um conjunto de misturas dos analitos. Para a elaboração das misturas de validação, o planejamento Taguchi foi utilizado.

Os parâmetros de validação obtidos mostraram-se satisfatórios, com faixa de REP variando de 2,59% a 4,32%. A aplicação dos modelos de calibração nas amostras de bebidas destiladas demonstrou satisfatório desempenho analítico com valores de recuperação na faixa de 85,99% a 115,18%. Portanto, é possível afirmar que os modelos construídos apresentaram desempenho satisfatório para determinação de HPA's em bebidas destiladas, alcançando a vantagem de segunda ordem. Pouca geração de resíduo, simplicidade e baixo custo associados são características do método proposto.

Referencias

- [1] Cacho, J. I.; Campillo, N.; Viñas, P.; Hernández-Córdoba, M. Evaluation of the contamination of spirits by polycyclic aromatic hydrocarbons using ultrasound-assisted emulsification microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry. *Food Chem* 190 (2016) 324–330.
- [2] Ferretto, N.; Tedetti, M.; Guigue, C.; Mounier, S.; Redon, R.; Goutx, M. Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation–emission matrices and parallel factor analysis. *Chemosphere* 107 (2014) 344–353.
- [3] Bahram, M.; Bro, R.; Stedmon, C.; Afkhami, A. Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation. *J. Chemometr* 20 (2006) 99 – 105.



Huellas dactilares (fingerprints) fluorescentes en aceites y biodiesel, estudio de Matrices de Fluorescencia Sincrónica Total con Tucker3

Insausti, M¹; Gomes, AA²; Camiña, JM³; Araújo, MCU²; Fernández Band, B^{1};*

1. Instituto de Química del Sur (CONICET) – Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Bs. As. Arg.
2. Universidade Federal da Paraíba, Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica/Quimiometria (LAQA), João Pessoa, PB, Brasil.
3. Instituto de Cs. de la Tierra y Amb. La Pampa (CONICET). Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, La Pampa, Arg.

*e-mail: usband@criba.edu.ar

El estudio de las matrices construidas a partir de varios espectros de fluorescencia sincrónica con diferentes delta lambda ($\Delta\lambda$) se lo conoce como Fluorescencia Sincrónica Total (TSFS). En comparación con las Matrices de Excitación-Emisión de Fluorescencia (EEM), se evita el tratamiento de las señales de dispersión, aunque posee la característica de generar matrices por muestra no bilineales. Existen algunas alternativas para el estudio de este tipo de datos, entre ellas el algoritmo Tucker3 [1] utilizado en este trabajo. El algoritmo consiste en descomponer un banco de datos con estructura de 3 vías (*muestras x $\Delta\lambda$ x excitación*) en un conjunto de 4 matrices: **A** (scores), **B** (perfiles en el modo de delta lambda), **C** (perfiles de espectros de emisión) y **G** (relaciones de las anteriores).

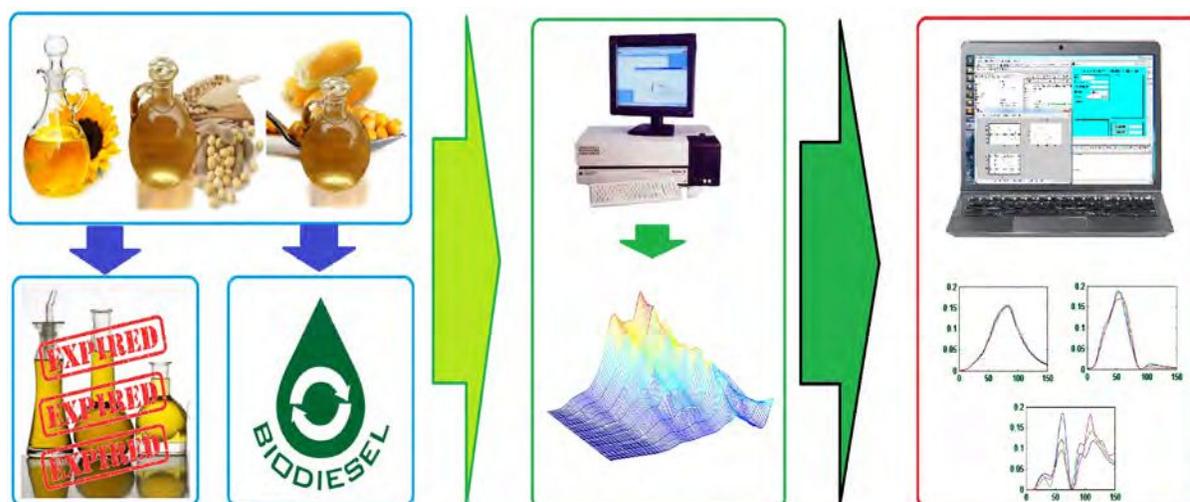
En este trabajo se estudiaron 50 muestras diferentes de aceites refinados de soja, maíz y girasol; los mismos aceites vencidos y biodiesel producido a partir de estos aceites. Mediante el estudio fluorescente de los compuestos constituyentes por separado [2] podemos identificar cuáles son los compuestos a los que corresponden cada uno de los perfiles encontrados.

En este estudio se utilizan herramientas quimiométricas para conocer cuáles son los compuestos que se modifican en función del tiempo en las muestras de aceites; como así también que compuestos fluorescentes cambian luego de la reacción de transesterificación para la fabricación de biodiesel.

En la bibliografía existen varias metodologías cualitativas y cuantitativas que asocian medidas fluorescentes a propiedades fisicoquímicas de los aceites y de muestras de biodiesel [3]. Este trabajo permite aumentar el conocimiento químico de ese tipo de asociaciones.

Referencias

- [1] Smilde, A; Bro, R; Geladi, P. Multi-way analysis: applications in the chemical sciences (2005). JhonWiley&Sons, Ltda.
- [2] Magalhães, KF; Caires, ARL; Silva, MS; Alcantara, GB; Oliveira SL (2014). Fuel 119, 120-128.
- [3] Insausti, M; Romano, C; Pistonesi, M; Band, BSF (2013). Microchem. J. 108, 32-37.



Optimization of analytical strategies using Multiple Response function

Novaes, C.G.^{1,*}; Ferreira, S.L.C.²; Santos Neto, J.H.¹; Santana, F.A.²; Portugal, L.A.; Goicoechea, H.C.⁴

1. UESB, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Rua José Moreira Sobrinho, S/N, Laboratório de Química Analítica, Campus Jequié, Jequié-BA, Brazil.
2. UFBA, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, CEP 40170-270, Salvador-Bahia, Brazil.
3. Group of Analytical Chemistry, Automation and Environment, Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, E-07122, Palma de Mallorca, Spain.
4. Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas, Universidad Nacional del Litoral – CONICET, Ciudad Universitaria - 3000 – Santa Fe – Argentina.

*e-mail: galvaonovaes@yahoo.com.br

In recent times, the multivariate optimization techniques have been widely employed during the development of analytical methods, considering that these strategies allow obtaining mathematical models that permit assessment of the statistical significance of the factors studied and evaluate the effects of the interactions between these factors [1]. In this paper, the optimization of the instrumental conditions of a ICP OES spectrometer proposed for determination of B, Cd, Cr, Fe, Mn and Zn was performed. All the results obtained were modeled using the multiple response (MR) [2] and also the response established by Global Desirability (D) [3] in order to establish the comparison.

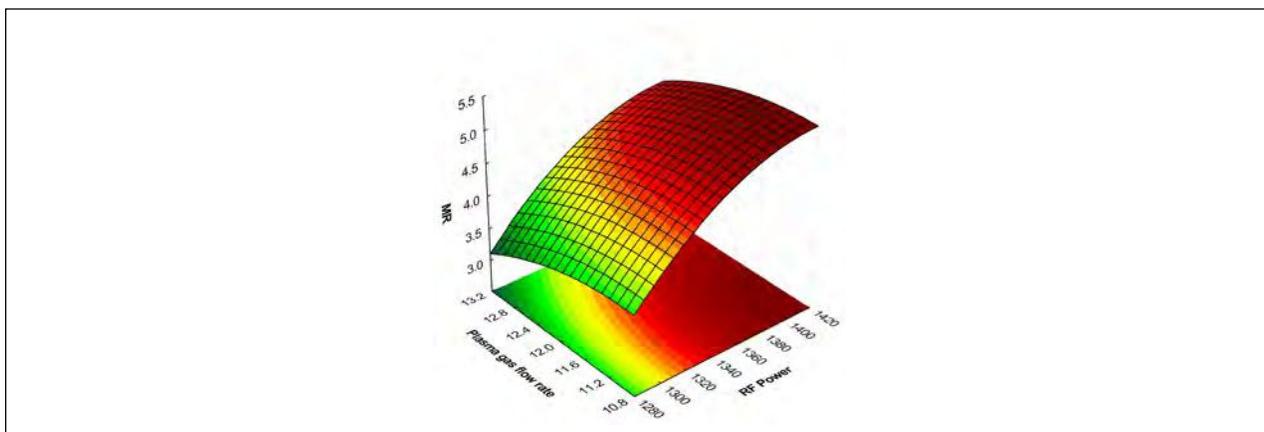
Initially a 2⁴ two-level full factorial design was performed to assess the behavior of four variables (auxiliary gas flow rate – AF, plasma gas flow rate – PF, nebulizer gas flow rate – NF and radio frequency power – P). After the preliminary evaluation that it was done by two level factorial design a Box Behnken matrix was also performed involving three variables (P, PF and NF). The desirability function (D) and the multiple response (MR) were applied in the data obtained.

The effect values of the factors calculated by the application of 2⁴ factorial design using (D) and (MR) were similar in terms of sign and magnitude. This way, the interpretation done by data obtained using (D) can be perfectly applied for the data achieved by response function (MR). The regression coefficients found by two quadratic models showed high correlation and the response surfaces obtained have high similarity in terms of formats, confirming the efficiency of the multiple response function (MR) during optimization.

The MR function is very simple and does not require great knowledge in mathematics and computer science and it has been applied in various chemometric tools during optimization of analytical systems involving several multielemental determination techniques.

Referencias

- [1] Ferreira, S. L. C. Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos. 2015, Editora Vento Leste, Salvador.
- [2] Portugal, L. A.; Ferreira, H. S.; Santos, W. N. L.; Ferreira, S. L. C.; (2007). *Microchemical Journal*, 87, 77-80.
- [3] Derringer, G.; Suich R.; (1980). *Journal of Quality Technology*, 12, 214-218.



PhotoMetrix: Una Aplicación Móvil para Análisis Exploratorio de Datos Multivariados y Calibración Univariada en Imágenes Digitales

Helfer, G.A.^{1*}; Magnus, V.S.¹; Costa, A.B.²; Ferrão, M.F.³

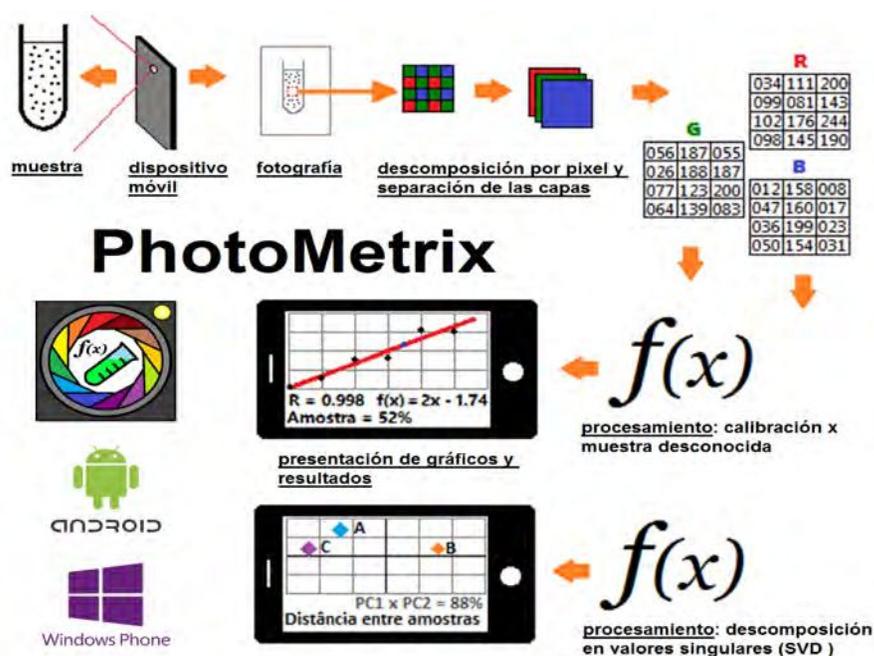
1. Depto. de Informática, Universidade Luterana do Brasil (ULBRA/ Torres), 95560-000, Torres – RS, Brasil
2. Programa de Pós-Graduação em Sistemas e Processos Industriais, Universidade de Santa Cruz do Sul, 96815-900, Santa Cruz do Sul – RS, Brasil
3. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970, Porto Alegre – RS, Brasil.

*e-mail: ghelfer@gmail.com

El uso de las imágenes digitales ofrece una opción para proponer métodos analíticos simples, rápidos, baratos, no destructivos y portátiles, con la popularidad del uso de *smartphones*. El sistema de colores más común para imágenes de color es el RGB y a partir de él otros sistemas utilizados en la visión computacional [1]. El objetivo del presente estudio es desarrollar aplicaciones para calibración univariada y análisis exploratorio de datos multivariados desde imágenes digitales adquiridas por la cámara principal de *smartphones* Android y Windows Phone, asociada a la aplicación de la regresión lineal simple y análisis por componentes principales (PCA), respectivamente. Las aplicaciones fueron generadas en un ambiente de desarrollo integrado (IDE, del inglés, “*Integrated Development Environment*”). La función de la IDE es reunir características y herramientas de apoyo a la construcción de software con el objetivo de agilizar este proceso. Fueron utilizadas IDE Microsoft Visual Studio y Android Studio; ambos poseen un alto nivel de abstracción de controles y clases, a consecuencia del uso del paquete Microsoft.NET Framework 4.0 y Android SDK 15, respectivamente. Fue también adoptado el método ágil *Scrum*[2]. En el módulo “*Univariate*” la aplicación móvil realiza la calibración de la captura de imágenes de la cámara. En ella sólo una región de interés “ROI” es utilizada. A partir de allí son calculados los coeficientes angulares, lineales y de regresión. Después del muestreo, el resultado es predicho por la ecuación de la recta calculada en todos los canales de color, pudiendo ser graficados. En el módulo “*Multivariate*” las imágenes son logradas también por la cámara. Las imágenes pueden ser analizadas por sus histogramas o por la combinación de canales de color seleccionados individualmente. Se realiza la descomposición de valores singulares de la matriz de datos, generando gráficos de *scores* y *loadings*. Los resultados de los aplicaciones fueron validados en los softwares Microsoft Excel® y ChemoStat® [3].

Referencias

- [1] Gonzalez, R.C.; Woods, R.E. *Processamento de imagens digitais*. 2000, Edgard Blücher.
- [2] Schwaber, K. *Guia do Scrum*, http://training.com.br/download/GUIA_DO_SCRUM.pdf
- [3] Helfer G.A. et al (2015). *Química Nova*, 38, 575-579.



Cuantificación de ácidos grasos en Biodiesel usando Matrices de Excitación-Emisión de Fluorescencia y calibración de segundo orden

Insausti, M.¹; Silva do Nascimento, D.¹; Grünhut, M.¹; Fernandez Band, B.^{1*}; Camiña, J.M.²

1. Instituto de Química del Sur (CONICET) – Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Bs. As. Arg.
2. Instituto de Cs. de la Tierra y Amb. La Pampa (CONICET). Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, La Pampa, Arg.

*e-mail: usband@criba.edu.ar

El uso de biodiesel posee ventajas con respecto a los combustibles de petróleo. En la Argentina el más utilizado es obtenido a partir de aceite de soja, llegando a los 2 mil millones de litros de producción anual. Actualmente los combustibles diesel expendidos en territorio argentino tienen un corte de 10% biodiesel de soja. Estos biocombustibles se componen de mezclas de metil ésteres de ácidos grasos, para el caso del biodiesel de soja los principales son metil estearato, linoleato, oleato, linolenato y palmitato. Los diferentes porcentajes de cada uno de estos componentes otorgan las diferentes propiedades fisicoquímicas del combustible[1].

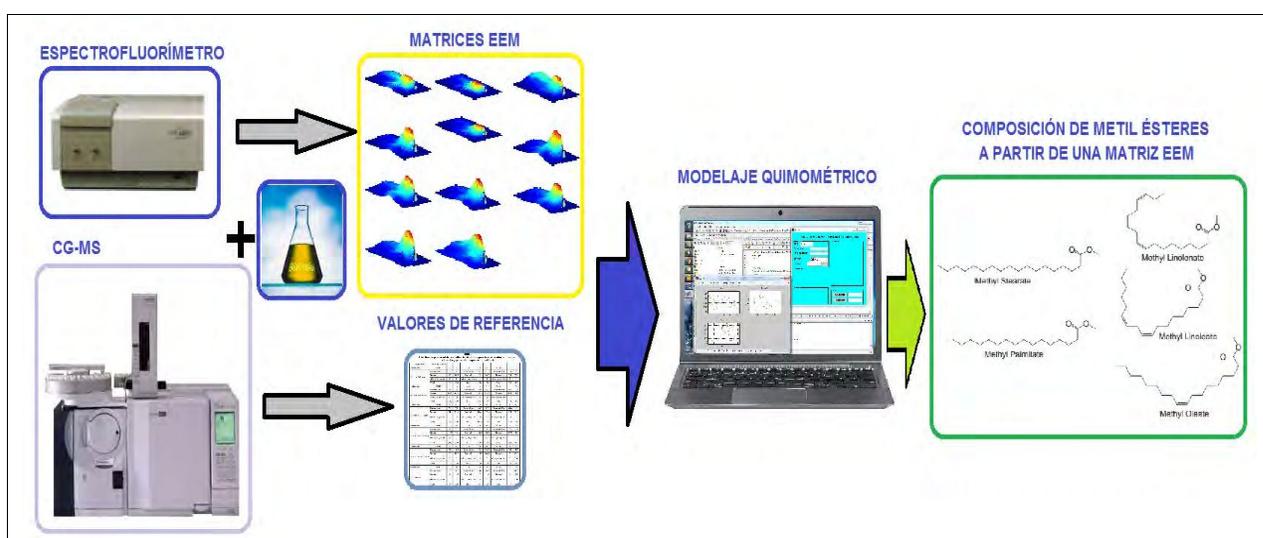
La Norma Europea EN14214 reglamenta 25 parámetros de calidad y los correspondientes métodos analíticos para su determinación. Uno de estos parámetros estipulados es el contenido de metiléster del ácido linoleico, y su cuantificación utilizando cromatografía gaseosa. En este trabajo se propone la cuantificación de este metiléster y a su vez se presentan modelos validados de calibración para el resto de los principales ésteres constituyentes del biodiesel utilizando matrices de excitación-emisión de fluorescencia y modelaje quimiométrico con algoritmos para tratar datos de segundo orden como son PARAFAC, U-PLS/RBL y N-PLS/RBL[2].

Para la realización de este trabajo se utilizaron muestras comerciales de Biodiesel de soja obtenidas de diferentes empresas productoras nacionales. Los metilésteres por si mismos poseen fluorescencia endógena [3], y se utilizó esa característica para modelar las señales de fluorescencia.

Con el conocimiento de la composición de ácidos grasos por medio de cromatografía gaseosa con detección de espectroscopia de masas se calcularon los modelos quimiométricos. Los mejores resultados se encontraron utilizando N-PLS/RBL, error cuadrático medio de predicción (RMSEP) para los metil ésteres del ácido palmítico 0,283%, esteárico 0,202%, oleico 0,634%, linoleico 0,260%, linolenico 0,130% (m/m).

Referencias

- [1] Baptista P, Felizardo P, Menezes JC, Correia MJN (2008). *Analytica Chimica Acta* 607, 153–15.
- [2] Escandar GM, Goicoeche HC, Peña AM, Olivieri AC (2014). *Analytica Chimica Acta* 806, 8-26.
- [3] Magalhães KF, Caires ARL, Silva MS, Alcantara GB, Oliveira SL (2014). *Fuel* 119, 120-128.



Control de calidad de lubricantes: Un enfoque quimiométrico para evaluar el desgaste del motor en máquinas pesadas

Lara R.F.¹; Azcarate S.M.^{2,3}; Cantarell M.A.^{2,3}; Orozco I.M.¹; Caroprese M.E.¹;
Savio M.^{2,3}; Camiña J.M.^{2,3*}.

1. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Av. Del Libertador Gral. San Martín 1109, 5400, San Juan, Argentina

2. Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina

3. Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, La Pampa, Argentina

*e-mail: jcaminia@gmail.com

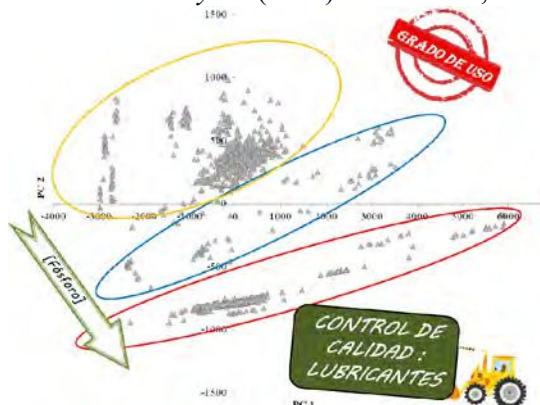
Bajo condiciones normales de operación, el motor y los componentes de las maquinarias pesadas presentan un continuo desgaste; el uso de aceites lubricantes minimiza este hecho. La aparición de metales en aceite lubricante podría surgir de diversas fuentes, tales como el desgaste por fricción, o corrosión de los componentes del motor, y/o contaminación por los aditivos [1,2]. Los datos precisos sobre las características de desgaste son relevantes para evaluar el estado de la maquinaria y la confiabilidad en los sistemas mecánicos. La determinación cuantitativa de los metales en los aceites lubricantes usados se utiliza para supervisar y diagnosticar el desgaste del motor, con el fin de alcanzar procedimientos de mantenimiento preventivo, aumentando la fiabilidad del equipo antes del colapso.

En este trabajo se investigó la posibilidad de utilizar técnicas quimiométricas para proporcionar información temprana sobre los modos de desgaste a los que está sometida una maquinaria pesada en continuo uso. Se utilizó una técnica eficaz y fiable como la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICPOES) para realizar la determinación multielemental de una gran cantidad de lubricantes usados en maquinaria pesada diesel (camiones, excavadoras, cargadores y retroexcavadores). El análisis multivariado se realizó mediante métodos no supervisados (análisis de componentes principales- PCA) y métodos supervisados (análisis discriminante secuencial-SDA) [3]. La capacidad de reconocimiento para los grupos fue altamente satisfactoria. Para PCA, los tres componentes principales explicaron 99,98% de la varianza total de las muestras de lubricantes. En los conjuntos de entrenamiento y predicción, SDA permitió una clasificación correcta de 97,12% y 95,75%, respectivamente, para las muestras de lubricantes analizados, obteniendo tres grupos clasificados según el tiempo de uso.

Los resultados demuestran que el efecto de desgaste del lubricante se pudo evaluar con rapidez y precisión, y que este método tiene un gran potencial de convertirse en una herramienta útil en la vigilancia de los procesos de fabricación y monitoreo de las condiciones de la maquinaria.

Referencias

- [1] Aucélio RQ, de Souza RM, de Campos RC, Miekeley N, da Silveira CLP. (2007). *Spectrochim. Acta B*, 62, 952-961.
- [2] Vähöja P, Välimäki I, Roppola K, Kuokkanen T, Lahdelma S. (2008). *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 38, 67-83.
- [3] Esbensen K. *Multivariate Data Analysis*. (2002). 5th Edition, CAMO Process.



Estratégias Analíticas Empregando Infravermelho e Análise de Imagens para a Diferenciação de Biodiesel de Origem Animal e Vegetal

Da Costa, J.M.¹; Correa, C.¹; Ruschel, C.F.C.¹; Marcelo, M.C.A.¹; Ferrão, M. F.^{1,2,*}

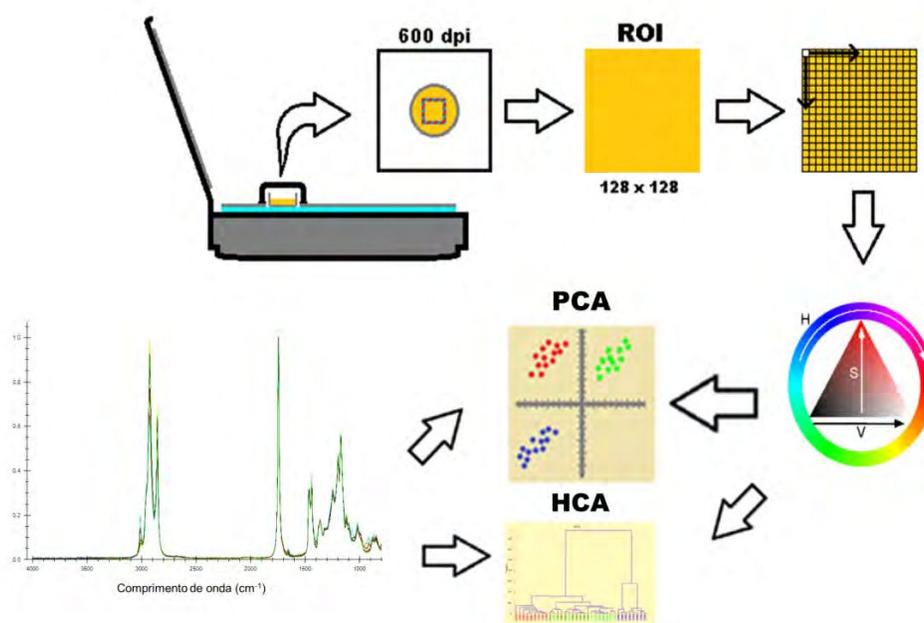
1. Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, CEP 90610-000, Brasil.
2. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica, (INCT-Bioanalítica), Campinas, SP, CEP 13084-971.

*e-mail: marco.ferrao@ufrgs.br

A busca por combustíveis renováveis, em substituição aos derivados de petróleo, cresce a cada ano. Diante deste cenário tem-se investido na busca de diferentes matérias primas para a produção de biodiesel. Tanto gorduras de origem animal, quanto, óleos de origem vegetal, tem se mostrado alternativas para atender a demanda deste mercado. Considerando que o desempenho do biocombustível, está relacionado com a sua composição química, justifica-se a realização deste trabalho, que possuiu objetivo de identificar amostras de biocombustível, produzidas a partir de diferentes gorduras e óleos, pelo emprego da quimiometria. Duas estratégias foram estudadas: (I) Análise das amostras obtidas empregando infravermelho, e (II) Análise de imagens digitais. Foram sintetizadas 12 amostras de biocombustível, pelo método TDSP¹, seis de origem animal (gordura suína e bovina), e seis oleaginosas (soja e linhaça). Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos num espectrofotômetro Agilent Cary 630 FTIR. Todas as amostras foram analisadas em quadruplicada na faixa de 4000-800 cm⁻¹, a temperatura ambiente. O Software utilizado para a análise de componentes principais (PCA), e análise hierárquica de agrupamentos (HCA) foi o Chemstat² sendo os dados espectrais previamente normalizados, e alisados (Savitzky-Golay, 15 pontos), e posteriormente foram centrados na média. Já as imagens foram capturadas por scanner de mesa HP em sextuplicata. O Software utilizado foi o Chemstat² que também carrega as imagens no formato PNG, e decompõem nos canais RGB e HVS. Como resultado empregando os dados de infravermelho, tanto a PCA, quanto a HCA apresentaram a formação dos 4 grupos de amostras estudados de acordo com a matéria prima, sendo no primeiro nível separadas as amostras de origem animal das de origem vegetal, em função das diferenças de composição entre as cadeias de ácidos graxos saturadas e insaturadas. Os resultados empregando imagens foram parcialmente satisfatórios, distinguindo as amostras obtidas a partir da linhaça e as da gordura suína das duas demais matérias primas, que apresentaram produtos com coloração muito semelhantes.

Referencias

- [1] Samios, D. et al. (2009). *Fuel Processing Technology*, 90, 599-605.
- [2] Helfer, G.A. et al. (2015). *Química Nova*, 38, 575-579.



Clasificación y control de calidad de leches infantiles en base a su perfil nutricional elemental

Azcarate, S.M.^{1,2*}; Savio, M.^{1,2}; Smichowski, P.^{3,4}; Gil, R.A.⁵; Camiña, J.M.^{1,2*}

1 Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina

2 Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, La Pampa, Argentina

3 Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia Química, Av. Gral Paz 1499, B1650KNA San Martín, Buenos Aires, ARGENTINA.

4 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, C1033AAJ-Ciudad de Buenos Aires, ARGENTINA

5 Instituto de Química de San Luis (CCT-San Luis)- Área de Química Analítica. Facultad de Química Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera. D5700BWQ San Luis, ARGENTINA.

*e-mail: jcaminia@gmail.com

La leche es un alimento esencial en la dieta humana debido a sus altos beneficios en valor y salud nutricional. Su consumo es recomendado durante todas las etapas de crecimiento y desarrollo de la vida, especialmente en bebés y niños [1]. La leche contiene más de 20 elementos y parte de ellos fluctúan debido principalmente a funciones fisiológicas [2]. Como consecuencia de la importancia nutricional y toxicológica, la determinación de elementos minoritarios y trazas en la leche es de gran importancia, sobre todo en las leches para lactantes o *maternizadas* [3].

En este trabajo se realizó la determinación de 24 elementos (As, Cd, Co, Cu, Eu, Ga, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sm, S, Sr, Ta, Tb, V, Zn, y Zr) por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICPMS) en leches enteras e infantiles disponibles comercialmente en Argentina, y posterior análisis quimiométrico de datos. Así mismo, se realizó un control de calidad en lechas a través de una prueba *t*, a fin de comparar las concentraciones encontradas con las informadas en los envases.

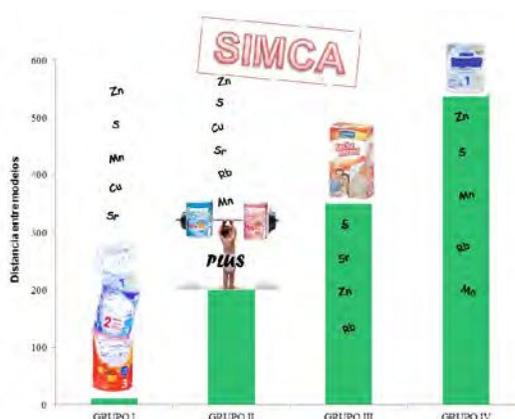
Con el fin de realizar modelos de clasificación basados en los requerimientos nutricionales de los lactantes en las distintas etapas de crecimiento, se evaluaron diferentes métodos supervisados: Análisis Discriminante Lineal (LDA), Análisis Discriminante por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA) y Analogía de Clases por Modelado Suave Independiente (SIMCA) y se evaluó el poder discriminante de cada modelo obtenido. Si bien todos los modelos superaron el 95% de muestras correctamente clasificadas, SIMCA permitió un enfoque más versátil, permitiendo la clasificación de cada muestra en una o varias clases, mientras que los métodos discriminantes sólo permitieron clasificar cada muestra en una única categoría.

Referencias

[1] Krachler, M.; Prohaska, T.; Koellensperger, G.; Rossipal, E.; Stingeder, G. (2000). *Biol. Trace Elem. Res.* 76, 97-112.

[2] Stawarz, R.; Formicki, G.; Massányi, P. (2007). *J. Environ. Sci. Heal. A.* 42, 1169-1175.

[3] World Health Organization. *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants* (2006). WHO Technical Report Series, 930.



Resolución multivariada de curvas aplicada a matrices cinético-espectroscópicas: determinación de colorantes en alimentos mediante oxidación enzimática

Boeris, V; Arancibia, J; Olivieri, A*

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Suipacha 531, Rosario (S2002LRK), Argentina

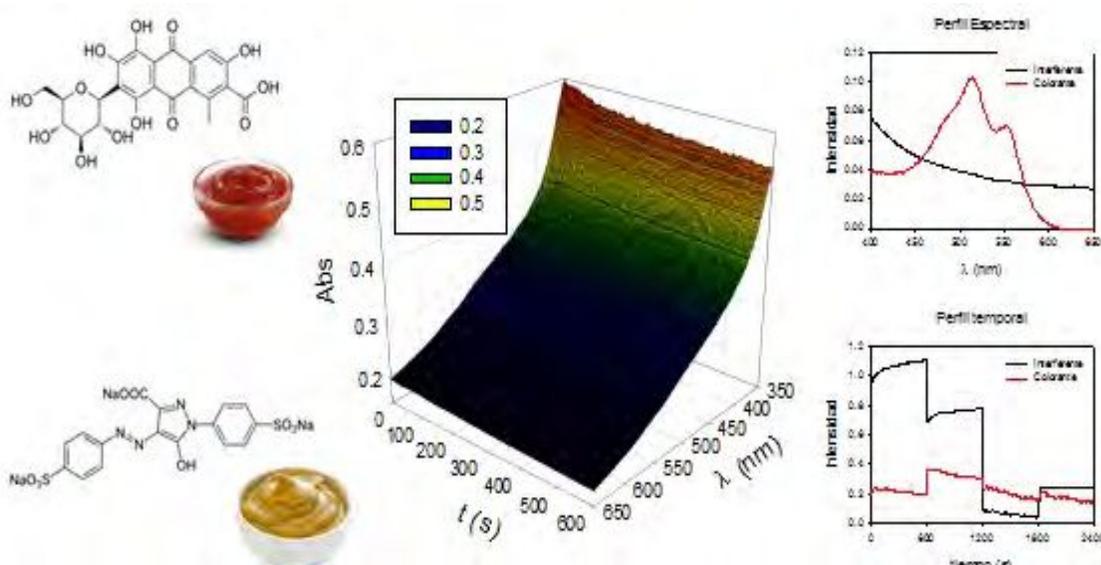
*e-mail: aolivier@fbioyf.unr.edu.ar

En la industria alimentaria es habitual el uso de aditivos, entre los cuales se destacan los colorantes. La tartrazina es un colorante artificial amarillo que pertenece a la familia de los colorantes azoicos. El carmín es un colorante rojo obtenido a partir de la cochinilla (*Dactilopius coccus*) [1]. Los métodos utilizados para su cuantificación se basan en determinar su absorbancia a la longitud de onda del máximo de absorción. Sin embargo, en los alimentos que contienen otros colorantes, ya sean endógenos o exógenos, no es posible utilizar esta metodología. El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método que permita cuantificar tartrazina y carmín en mezclas complejas, aprovechando las potencialidades analíticas de la ventaja de segundo orden. Se planteó la obtención de señales de segundo orden definidas como absorbancia - tiempo. Para tal fin, se realizó una oxidación enzimática de las muestras utilizando lacasa, una oxidasa fúngica producida por *Trametes spp* que cataliza la oxidación relativamente inespecífica de sustratos orgánicos, reduciendo oxígeno molecular a agua [2].

Se obtuvieron las matrices cinético espectroscópicas durante la oxidación de las muestras, recogiendo espectros de absorbancia entre 350 y 650 nm durante 10 min. Estos datos se analizaron mediante el algoritmo MCR-ALS (resolución multivariada de curvas acoplada a mínimos cuadrados alternantes) [3], lo que permitió estimar las señales de los analitos y cuantificarlos aún en presencia de otros componentes cuyos espectros de absorbancia están altamente superpuestos. Se realizaron ensayos de recuperación en distintos alimentos adicionados con los colorantes. Se adicionó tartrazina (hasta 5 ppm) a mostaza y sopas en polvo. Se adicionó carmín (hasta 8 ppm) a ketchup, jugos y caldos. En todos los casos se obtuvieron recuperaciones entre el 94 y el 105 %. El límite de detección calculado en las muestras complejas resultó 0,3 ppm para la tartrazina y 0,4 ppm para el carmín.

Referencias

- [1] Delgado-Vargas, F. and O. Paredes-Lopez. Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses, CRC Press. (2002).
- [2] Wesenberg, D., I. Kyriakides, et al. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Advances* 22 (2003) 161.
- [3] R. Tauler, Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 30 (1995) 133.



Desarrollo de un método analítico espectrofluorimétrico asistido con calibración multivarida de segundo orden para la determinación de la pureza de una coenzima Q10 obtenida biotecnológicamente en escala de laboratorio

Marchisio, M.; Cámara, M.S.*

Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral.

*e-mail: mcamara@fbc.unl.edu.ar

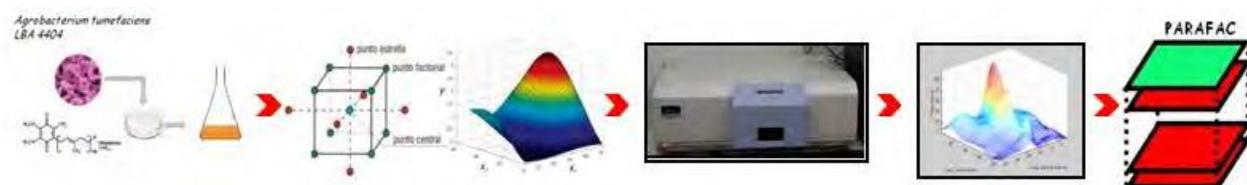
La coenzima Q10 (CoQ10), es un poderoso agente antioxidante endógeno[1], cuyo contenido celular se encuentra disminuido en varias patologías. En el presente trabajo se realizó la producción biotecnológica de la CoQ10 a escala de laboratorio, mediante fermentación microbiana a partir de un cultivo de *Agrobacterium tumefaciens* LBA 4404[2]. Sobre el extracto crudo obtenido se hizo una extracción con solvente, seguido de una purificación por cromatografía de exclusión molecular [3]. La identificación de la CoQ10 obtenida se realizó usando el método por HPLC publicado en la Farmacopea Británica[4].

Para realizar la determinación de la CoQ10 en las distintas fracciones obtenidas y evaluar la recuperación, se desarrolló un método analítico espectrofluorimétrico asistido con calibración multivarida de datos de segundo orden. Las matrices de excitación-emisión, se obtuvieron trabajando con una reacción de derivatización de la CoQ10 con el reactivo 2-cianoacetamida en medio alcalino[5], en los siguientes rangos: $\lambda_{ex} = 360-436$ nm y $\lambda_{em} = 480-490$ nm. Esta reacción de derivatización se optimizó utilizando un diseño central compuesto, para maximizar la señal de fluorescencia. Se usaron dos algoritmos quimiométricos: PARAFAC[6] y MCR-ALS[7] y se compararon las predicciones obtenidas para las muestras de validación, observándose que eran mejores con PARAFAC.

La validación se hizo siguiendo lineamientos de la ICH[8]. Se evaluaron parámetros tales como linealidad, no observándose presencia de efecto matriz, repetibilidad y precisión intermedia trabajando en tres días diferentes, obteniéndose coeficientes de variación porcentuales inferiores a 10 %. Se determinó la recuperación aparente trabajando en cinco niveles de concentración y mediante la prueba de la región elíptica de confianza conjunta (EJCR) se confirmó la ausencia de error sistemático constante y proporcional. Finalmente se compararon los resultados con los del método oficial por HPLC, obteniéndose un error relativo porcentual inferior a 2% en las concentraciones predichas.

Referencias

- [1] Molyneux, S., *Development of assays for coenzyme Q10 and vitamin K, and their application in clinical trials*. (2006), University of Canterbury
- [2] Suk-Jin, H. (2007). *Appl Microbiol Biotechnol*, 74, 974-980
- [3] Xue-Li, C. (2006). *Journal of Chromatography A*, 1127, 92-96
- [4] BP 2008: British Pharmacopeia Ed. 2008, British Pharmacopeia Commission
- [5] Nohara, Y. (2011). *J. Fluoresc*, 21, 2093-2100
- [6] Bro, R. (1997). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 38 (2), 149-171
- [7] Tauler, R. (1995). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 30, 133-146
- [8] ICH (2005) Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1). Genova, Suiza.



Modelado quimiométrico de datos cromatográficos de segundo orden con detección mixta. Aplicación al análisis de agroquímicos

*Carabajal, M; Arancibia, J; Escandar, G**

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario. Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Suipacha 531, Rosario (S2002LRK), Argentina

*e-mail: escandar@iquir-conicet.gov.ar

En regiones con intensa actividad agrícola, se hace imprescindible el uso profuso de agroquímicos que constituyen un amplio grupo de compuestos que se aplican con el propósito de mejorar los rendimientos en diferentes producciones, entre otras, la fruti-hortícola. Esto trae como consecuencia la potencial presencia de residuos de agroquímicos en frutas y derivados, que pueden resultar tóxicos al ser consumidos, evidenciando la importancia de controlar sus niveles en forma estricta.

En este trabajo se propone el desarrollo de un método cromatográfico para la cuantificación simultánea de diez agroquímicos de uso frecuente. Si bien un experimento cromatográfico conduce, en principio, a la resolución completa de los analitos, en sistemas complejos es difícil conseguir dicha separación sin utilizar gradientes de elución con varios solventes, o laboriosas etapas de extracción y limpieza de la muestra. En estos casos, resulta muy útil recurrir a la aplicación de técnicas quimiométricas que permiten, en base a sus propiedades, compensar de forma sencilla y ajustándose a los principios de la química verde la falta de resolución planteada.

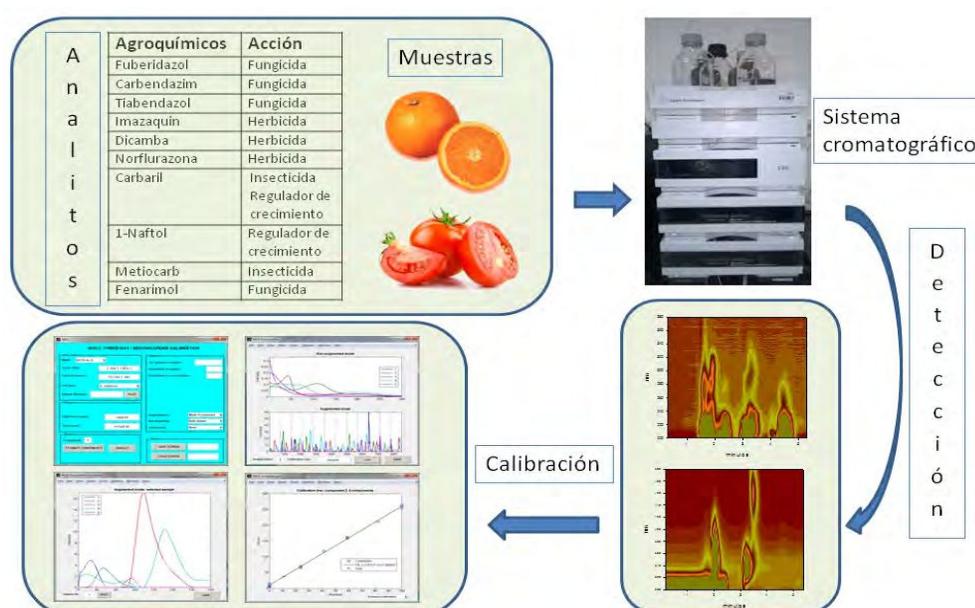
En el presente trabajo se utiliza HPLC en modo isocrático con detección mixta (detección UV con dispositivo de diodos y fluorescente con un dispositivo de barrido rápido), generando señales de segundo orden definidas como tiempo de elución-absorbancia y tiempo de elución-emisión de fluorescencia, respectivamente.

Obtenidos estos datos, se plantea la utilización de las potencialidades analíticas de los datos de segundo orden (ventaja de segundo orden) y de esta manera, se propone resolver la interferencia generada por la presencia de componentes no calibrados. Se ensayarán entre otros, MCR-ALS, N-PLS/RBL y U-PLS/RBL que son los algoritmos más frecuentemente utilizados para este tipo de procesamientos [1].

Finalmente, se aplicará el método desarrollado a muestras reales de frutas naturales y productos derivados contemplando procesos de preconcentración en los casos que sean necesarios.

Referencias

[1] Olivieri, G. Escandar, Practical Theer-Way Calibration, Elsevier, Amsterdam (2014).



Avaliação de modelos de calibração multivariada sem e com seleção de variáveis por SPA (algoritmo das projeções sucessivas) na determinação de metano, etano e propano em gás natural usando espectrometria NIR (infravermelho próximo)

Barbosa, M.F.^{1*}; Dantas, H.V.¹; Ferreira, D.T.S.¹; Cunha, F.A.S.¹; Moreira, P.N.T.¹; Galvão, R.K.H.²; Araújo, M.C.U.¹

1. UFPB, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química. João Pessoa – Paraíba -Brasil.
2. ITA, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – São Paulo – Brasil.

*e-mail: mayarfabarbosa@gmail.com

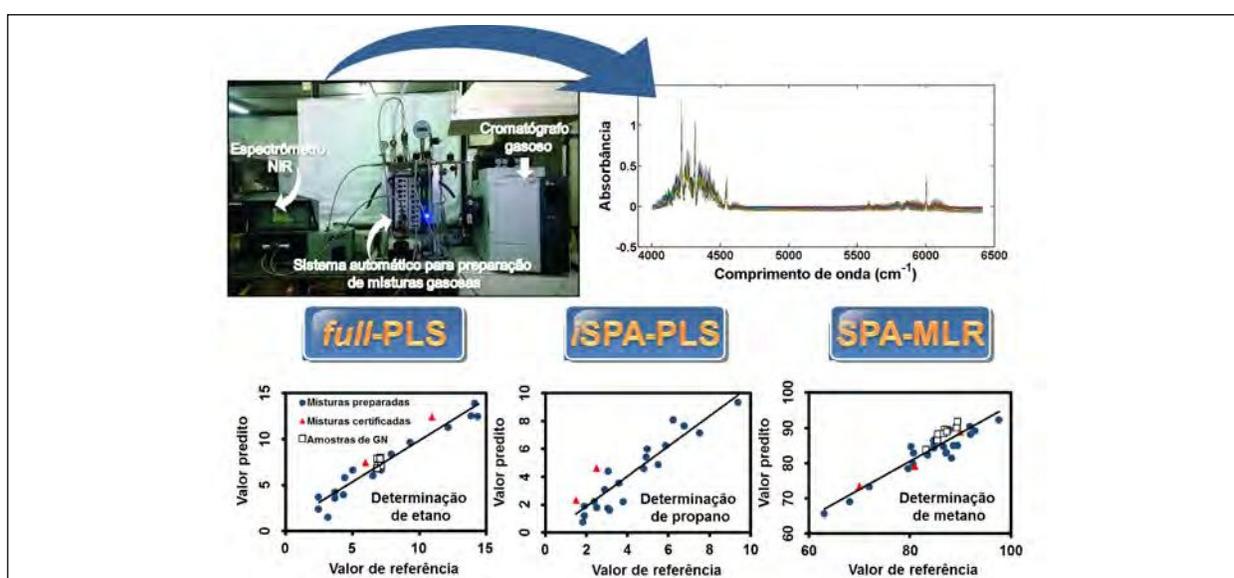
Usualmente, análises da composição química de amostras gasosas são realizadas utilizando a cromatografia gasosa (GC), que é uma técnica analítica de referência que possibilita determinações precisas em matrizes complexas [1]. Todavia os custos operacionais e o tempo necessário para que ocorra a separação cromatográfica são inconvenientes e devem ser considerados. Nesse contexto, técnicas espectrométricas têm sido propostas como alternativa mais rápida e menos onerosa para análise de matrizes gasosas, compensando a ausência do processo de separação com o uso da calibração multivariada na interpretação das respostas obtidas.

Este trabalho investiga o uso de modelos de calibração multivariada (MLR e PLS) sem (*full*-PLS) e com seleção de variáveis (SPA-MLR) ou intervalos (*i*SPA-PLS) empregando o algoritmo das projeções sucessivas (SPA)[2] na determinação de metano, etano e propano em gás natural usando espectrometria NIR. Um sistema automático foi usado na preparação de misturas gasosas empregadas na construção dos modelos de calibração multivariada[3].

Os modelos construídos foram avaliados, em termos do RMSEP (% mol/mol) e coeficiente de correção, na predição do teor de metano, etano ou propano acima do limite de quantificação em um conjunto externo composto por misturas gasosas preparadas pelo sistema automático, misturas gasosas certificadas e amostras de gás natural, cuja composição química foi determinada por cromatografia gasosa. O melhor resultado na determinação de metano foi obtido usando o SPA-MLR (RMSEP = 2.8, $r = 0.92$), na determinação de etano foi o *full*-PLS (RMSEP = 0.9, $r = 0.96$) e na determinação de propano foi o *i*SPA-PLS (RMSEP = 1.0, $r = 0.91$).

Referencias

- [1] Poole, C. *Gas Chromatography*. 2012, Elsevier: Oxford.
- [2] Soares, S. F. C.; Gomes, A. A.; Filho, A. R. G.; Araújo, M. C. U.; Galvão, R. K. (2013). *TrAC*, 42, 84-98.
- [3] Barbosa, M. F.; Dantas, H. V.; Moreira, P. N. T.; Galvão, R. K. Araújo, M. C. U. (2015). *J. Braz. Chem. Soc.* doi (10.5935/0103-5053.20150183).



La calibración multivariada de tres vías aplicada al monitoreo de drogas terapéuticas

Cabezón, M; Promancio, E; Damiani, P*

Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. UNR, Suipacha 570. Rosario. Santa Fe. 2000

*e-mail: damiani@iquir-conicet.gov.ar

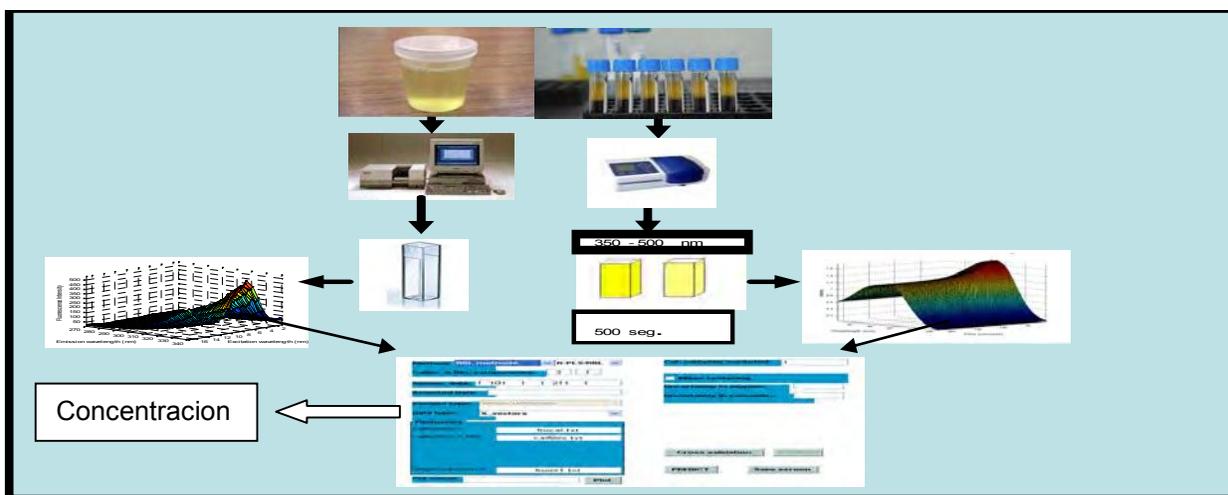
Este trabajo propone la aplicación de la calibración multivariada de tres vías para la determinación de la concentración de drogas terapéuticas en fluidos biológicos con el objeto de ajustar la dosis optimizando la relación riesgo-beneficio. Los líquidos biológicos son muestras complejas que presentan otros componentes que pueden interferir en la determinación de los analitos. La calibración multivariada de orden superior trae aparejada la llamada “ventaja de segundo orden” que permite la determinación de los analitos, aún en presencia de interferentes. Los datos de orden superior garantizan además una mejor sensibilidad y selectividad [1].

Las drogas estudiadas fueron atenolol, beta- bloqueante cardioselectivo usado entre otras cosas en cuadros de arritmias y considerado “dopping” en el deporte de tiro; y levodopa con su coadyuvante carbidopa aplicados en el tratamiento de Parkinson [2,3]. El atenolol presenta fluorescencia nativa y se determinó en orina por espectroscopía de fluorescencia, obteniéndose datos de segundo orden al registrar matrices de emisión - excitación fluorescentes. En el caso de la levodopa y carbidopa se obtuvieron datos de segundo orden cinéticos - espectroscópicos en suero midiéndose la absorbancia del producto de reacción con neocuproína entre 350-500 nm durante 500 segundos. En el caso del atenolol, la orina mostró interferentes que presentan efecto de filtro interno. En el caso de las muestras de suero para determinar levodopa y carbidopa se observaron interferentes que dan una importante señal de base intensamente solapada con la del analito. Para resolver estos problemas, además de usar la ventaja de segundo orden, el caso de la orina se calibró en presencia de la muestra, mientras que en el suero se aplicó la técnica de adición de standard.

En ambos dos casos se obtuvieron resultados satisfactorios aplicando los algoritmos de variables latentes: cuadrados mínimos multilineales: U-PLS y N-PLS combinados con Bilinealización residual (RBL) para acopiar la “ventaja de segundo orden” [1].

Referencias

- [1] A.Olivieri, G.Escandar, “Practical Three way calibration”. Ed. Elsevier Inc, UK (2014)
- [2] S.A. Tabacova, C.A. Kimmel, *Reprod. Toxicol* 16 (2002) 1.
- [3] K. Stiasny, T.C. Wetter, C. Trenwalder, W.H. Dertel, *Parkinsonism Relat. D.* 7 (2000) 21.



Calibración multivariada de cuatro vías aplicada a datos espectrales en función del pH para la cuantificación de fluoroquinolonas en muestras complejas

Pagani, A. P.; Ibañez, G. A. *

Instituto de Química Rosario (CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, 2000 Rosario, Argentina.

*e-mail: ibanez@iquir-conicet.gov.ar

En la actualidad, el instrumental disponible permite obtener diferentes tipos de datos de orden superior, pero sólo en pocos casos, se han registrado y utilizado datos de tercer orden para la construcción de modelos cuantitativos de calibración y para el desarrollo de metodologías analíticas [1-3].

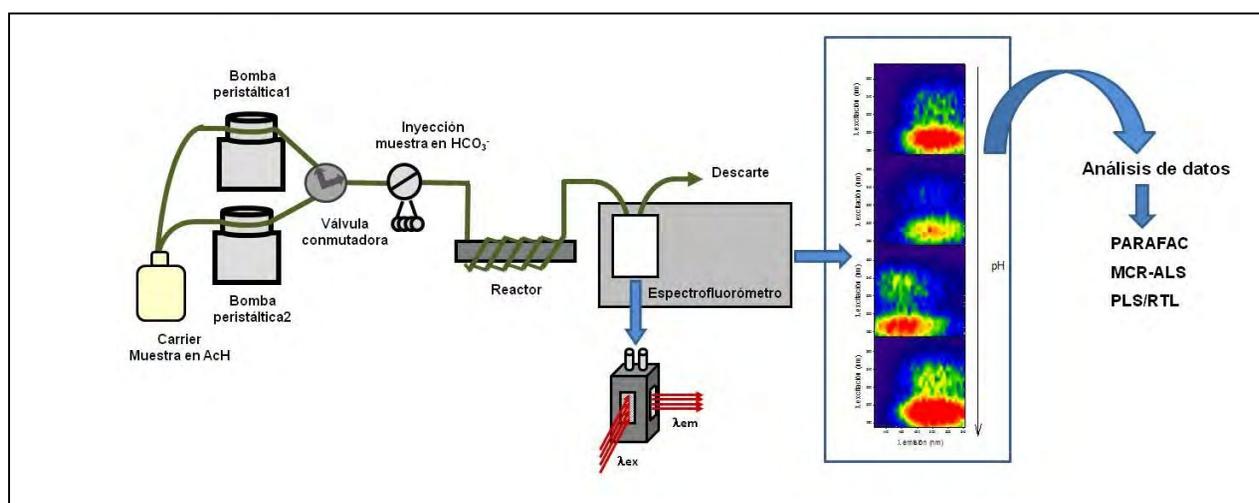
En este trabajo se emplearon datos de tercer orden, matrices de excitación-emisión de fluorescencia (MEE) modulados por gradiente de pH, para la cuantificación de fluoroquinolonas (FQs), compuestos altamente pH dependientes [4]. Las FQs (ofloxacina, ciprofloxacina y norfloxacina) se cuantificaron en muestras de orina, algunas conteniendo además salicilato o naproxeno, exhibiendo en todos los casos un alto grado de solapamiento espectral con los analitos, lo que plantea desafíos para los diferentes algoritmos quimiométricos.

Las MEEs se obtuvieron empleando un espectrofluorómetro de barrido rápido, que posibilita el registro de cada matriz (18x32) en un corto período de tiempo (20 seg). Se utilizó un sistema de inyección de flujo para generar un gradiente de pH reproducible y controlado. De esta forma, se colectaron por muestra 45 matrices consecutivas en 15 minutos, obteniéndose así una gran cantidad de datos en forma rápida y sencilla.

Los arreglos de datos (MEEs-pH), con un número representativo de sensores en todos los modos, fueron analizados empleando diferentes algoritmos de tercer orden: PARAFAC, MCR-ALS y PLS/RTL [5]. En las muestras de orina analizadas, los valores de REP obtenidos con PARAFAC, MCR-ALS y la variante desdoblada de PLS acoplada a RTL están comprendidos entre 4.5-6.6 %, con valores de RMSE entre 0.02 y 0.03 mg/L.

Referencias

- [1] Lozano, V., Muñoz de la Peña, A., Durán-Merás, I. Espinosa Mansilla, A., Escandar, G. (2013) *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 125, 121-131.
- [2] Alcaráz, M., Bortolato, S., Goicoechea, H. Olivieri, A. (2015) *Anal. Bioanal. Chem.*, 407, 1999-2011.
- [3] Bortolato, S., Lozano, V., Muñoz de la Peña, A., Olivieri, A. (2015) *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 141, 1-11.
- [4] Borraccetti, M., Damiani, P., Olivieri, A. (2009) *Analyst*, 134, 1682-1691.
- [5] Olivieri, A., Escandar, G. *Practical Three-Way Calibration*. 2014, Elsevier.



Optimization of the transesterification double step process to the production of biodiesel using Doehlert design

Ruschel, C. F. C.^{1*}; Ferrão, M. F.^{1,2}; dos Santos, F. P.¹; Samios, D.¹

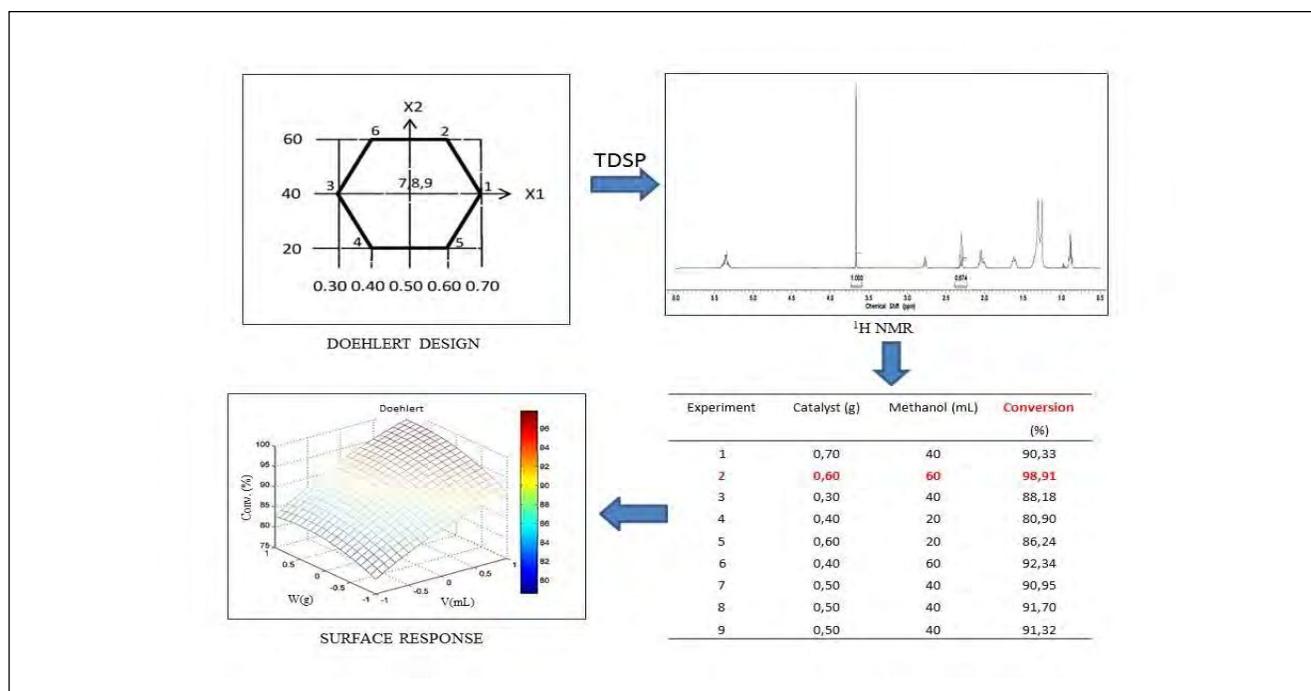
1. Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul 9500, Bento Gonçalves Av., Porto Alegre, RS, Brazil
2. National Institute of Science and Technology Bioanalytics (INCT – Bioanalytics), Campinas – SP, Brazil

*e-mail: carlaruschel@gmail.com

The biodiesel production even though be well established in Brazil and Germany, both are two of the major producers, is an issue that continues to attract interest from industry, commerce, and research and development sectors, since there is always interest in improve the final quality, and the production process of this fuel still highly valued. We propose the use of Doehlert design that was developed by David Doehlert in 1972 as a tool to optimize biodiesel synthesis conditions produced by the Transesterification Double Step Process (TDSP) method which improves the separation of products, besides to be easy to execute. Multivariate models, such as the Doehlert designs, are more complete than univariate, because they allow the study of several variables simultaneously. This model reduces the number of experiments to be performed and their use in conjunction with response surface is already widely disseminated in the literature to optimize reaction conditions [1-3]. Thus, Doehlert designs was used to optimize the TDSP method of methyl soybean oil biodiesel production which include a basic catalysis and an acidic catalysis. The conversion values were calculated from ¹H NMR spectra. Response surface method (RSM) was used to show the results of the interactions between the variables. This experimental design evaluated variables like catalyst amount and alcohol amount for the basic catalysis, and reaction time and reaction temperature for the acidic catalysis, because these factors were judged like the most important factors for each step. According to Doehlert design and RSM results, the alcohol amount was the main factor that influenced on the basic catalysis but for the acidic catalysis both time and temperature are important and their effects are opposite. Were obtained after optimization by application of Doehlert designs, results for both steps (basic and acidic catalysis) about 99% of conversion of soybean oil to biodiesel.

References

- [1] Samios, D. et al. (2009) *Fuel Processing Technology*, 90, 599-605.
- [2] Doehlert, D. and Klee, V. (1972) *Discrete Mathematics*, 2, 309-334.
- [3] Depoi, F.S. et al. (2012) *Analytical Methods*, 4, 2809-2814.



Eficiencia en la separación cromatográfica de aminas biogénicas en muestras de pescados mediante resolución multivariada de curvas

Díaz Nieto, C. H.^{1*}; Pinto, L.²; Zon, M. A.¹; Fernández, H.¹; Ugulino Araujo, M. C.²

1. Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Agencia Postal N° 3. (5800) – Río Cuarto, Argentina.
2. Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria (LAQA), Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, CCEN, Caixa Postal 5093, CEP 58051-970, João Pessoa, PB, Brasil.

*e-mail: cdiaznieto@exa.unrc.edu.ar

Las aminas biogénicas (AB) son determinadas con el propósito de identificar el nivel de deterioro de los alimentos [1]. En este trabajo se determinaron triptamina (TRI), 2-feniletilamina (FEN), putrescina (PUT), cadaverina (CAD) e histamina (HIS) en tres muestras de pescados diferentes usando cromatografía líquida de alta resolución con detector de arreglo de diodos (HPLC-DAD).

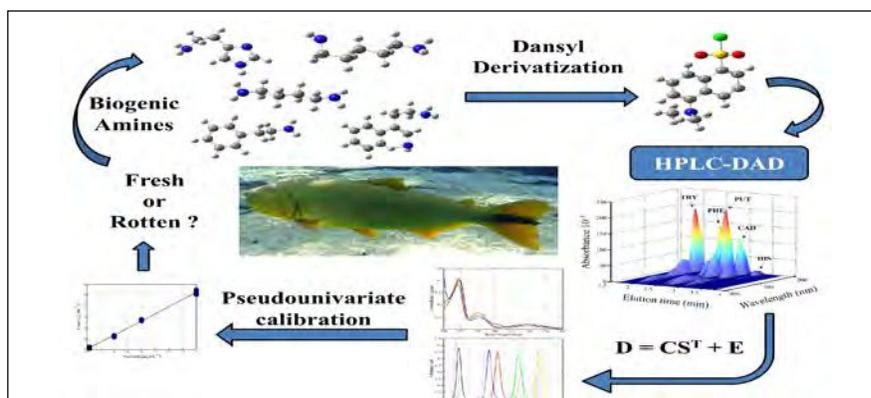
Para poder analizarlas por HPLC-DAD fue necesario su derivatización química con cloruro de dansilo [2]. Sin embargo, la reacción de derivatización no es específica y, cualquier amina, sea primaria o secundaria, puede ser derivatizada, lo que lleva a la co-elución de los analitos y los interferentes con perfiles espectrales similares. Este problema y la falta de alineación de los picos cromatográficos (rotura de tri-linealidad en el tiempo y el modo espectral) se resolvió empleando el método de resolución multivariada de curvas con mínimos cuadrados alternantes (MCR-ALS).

Se usó una columna C18 de 250 mm x 4,6 mm, con un tamaño de partícula de 5 µm. Las corridas cromatográficas se realizaron con una mezcla isocrática de acetonitrilo/agua (73/23 %), con una velocidad de flujo de 2 mL/min y una temperatura de columna de 30 °C. El tiempo total de la corrida fue de 4 min.

El límite de detección y el porcentaje de recuperación promedios oscilaron entre 0,14 y 0,50 µg/mL y entre 84,58% y 114,75%, respectivamente. Se obtuvieron excelentes resultados, logrando límites de detección para las cinco aminas mucho más bajos que los establecidos por la Organización para la Agricultura y la Alimentación de la Organización Mundial de la Salud de las Naciones Unidas (FAO/OMS) [3]. Las concentraciones de AB en muestras de pecados variaron entre 7,82 y 29,41 mg/g, 8,68 y 25,95 mg/g, 4,76 y 28,54 mg/g, 5,18 y 39,95 mg/g y 1,45 y 52,62 mg/g para TRI, FEN, PUT, CAD e HIS, respectivamente.

Referencias

- [1] Kim, M.K., Mah, J.H., Hwang, H.J. (2009). Food Chem., 116, 87-95.
- [2] Chen, H.-C., Huang, Y.-R., Hsu, H.-H., Lin, C.-S., Chen, W.-C., Lin, C.-M., Tsai, Y.-H. (2010). Food Control, 21, 13-18.
- [3] FAO/WHO (2013). Public Health Risks of Histamine and other Biogenic Amines from Fish and Fishery Products. Meeting report.



Estimación de la incertidumbre en la determinación de compuestos organofosforados en agua por SPE-GC/MS: Comparación de métodos

Aguiar, B.M.¹; Indaco, M.M.²; Latini, L.A.³; Loewy, R.M.^{1}*

1. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, Neuquén.
2. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue-CONICET, Aires 1400, Neuquén.
3. Facultad de Ciencias del Ambiente y la Salud, Universidad Nacional del Comahue, Aires 1400, Neuquén.

*e-mail: rmloewy@gmail.com

La medición de incertidumbre está definida como un parámetro asociado al resultado de la medición. Caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser atribuidos al mensurando. Según los requerimientos de la ISO 17025 [1] la incertidumbre debe ser calculada y estar a disposición del cliente, cumpliendo un rol fundamental en la validez e interpretación de un resultado. Existen distintas aproximaciones para su cálculo. El método “Bottom up” [2] estima las incertidumbres individuales de cada etapa del análisis que luego se combinan para dar la incertidumbre total del proceso analítico. De esta manera se logra reducir la incertidumbre total optimizando los pasos que contribuyen significativamente. El método “Top down” es más práctico y utiliza datos de estudios inter-laboratorios o validaciones intra-laboratorio.

Los objetivos del presente trabajo fueron: i. aplicar los dos enfoques a un método de determinación de residuos de plaguicidas en agua por SPE y GC-MS. ii. Verificar si ambos métodos producen resultados comparables. iii. identificar, a partir de la modalidad bottom up, cual es la etapa que más aporta a la incertidumbre del método.

Se fortificaron muestras de agua de río con una mezcla de plaguicidas organofosforados y carbamatos a una concentración de 0,25 µg/L. Se calculó la incertidumbre según el método “bottom up” analizando su contribución en 3 etapas: Extracción, Concentración e Inyección. Paralelamente, se calculó la incertidumbre a partir de los datos de validación (“top down”). Todos los experimentos se realizaron con 5 réplicas (n=15).

Los resultados arrojaron valores de incertidumbre relativa entre 6 y 20% por el método top down. Las incertidumbres obtenidas como suma de las distintas etapas del procedimiento (bottom up) fueron del mismo orden y evidenciaron que la etapa de extracción aportó la mayor contribución a la dispersión de los datos, mientras que las otras etapas mostraron contribuciones comparables.

Referencias

- [1] ISO/IEC 17025 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración, Cuarta Edición, 2005.
- [2] Eurachem/CITAC Guide CG4 (QUAM: 2012.P1) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd Edition, 2012.

Distribución de tributilestaño y sus productos de degradación en el Estuario de Bahía Blanca utilizando un modelo Tucker4

Quintas, P¹; Domini, C²; Alvarez, M²; Marcovecchio J^{1,3,4}; Garrido, M^{2*}

1. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO–CONICET/UNS), Florida 7000, (8000), Bahía Blanca, Argentina.
2. Instituto de Química del Sur (INQUISUR – CONICET/UNS), Avenida Alem 1253, Bahía Blanca (Argentina).
3. Universidad Tecnológica Nacional (UTN)-FRBB, 11 de Abril 445, (8000), Bahía Blanca, Argentina.
4. Universidad de la Fraternidad de Agrupaciones Santo Tomás de Aquino (FASTA), Gascón 3145, (7600), Mar del Plata, Argentina.

*e-mail: mgarrido@uns.edu.ar

Los puertos y zonas de elevado tráfico marítimo y fluvial, como los estuarios, son áreas de gran acumulación de tributilestaño (TBT), siendo éste un compuesto de gran impacto ambiental debido a su amplio uso como agente antiincrustante en pinturas para cascos de barcos y otras estructuras estacionarias [1,2]. Una vez liberado al medio marino, el TBT persiste en el agua y en los sedimentos debido a su escasa solubilidad y movilidad. El TBT y sus productos de degradación, dibutilestaño (DBT) y monobutilestaño (MBT) ingresan y se acumulan en la cadena trófica, aún en bajas concentraciones [3].

En este trabajo se propone el estudio de la distribución de TBT, DBT y MBT en los distintos compartimentos ambientales del Estuario de Bahía Blanca (agua, material particulado en suspensión y sedimentos). El muestreo se llevó a cabo en campañas estacionales durante el año 2014, en seis sitios a lo largo del estuario. La determinación cuantitativa de los tres analitos estudiados se realizó mediante cromatografía gaseosa capilar acoplada a un detector de masas (GC-MS). Dado que los datos obtenidos tienen una estructura intrínseca de cuatro dimensiones (4 estaciones, 6 sitios, 3 compartimentos y 3 analitos), se utilizó un modelo Tucker de 4 vías, ya que permite llevar a cabo el análisis, considerando distinto número de factores en cada modo.

El modelo utilizado hizo posible una mejor visualización e interpretación de la información subyacente en el conjunto de datos. Desde el punto de vista ambiental, se pudo observar que aquellos sitios con mayor contaminación se relacionan no sólo con las actividades antrópicas, sino con las corrientes de mareas dentro del estuario. Asimismo, se pudo constatar una mayor proporción de estos analitos en el material particulado en suspensión, debido a la composición del mismo y, asociada a una variación estacional.

Referencias

- [1] Murata, S, Takahashi, S, Agusa, T, Thomas, N J, Kannan, K, Tanabe S (2008). *Marine Pollution Bulletin* 56, 641–649.
- [2] Antizar-Ladislao, B (2008). *Environment international*, 34, 292-308.
- [3] Brosillon, S, Bancon-Montigny, C, Mendret, J (2014). *Chemosphere* 109, 173-179.

Análisis simultáneo de metsulfurónmetil y clorsulfurónmetil en aguas mediante datos cinéticos de fluorescencia y calibración multivariada de segundo orden

Grünhut, M.*; Insausti M.; Llamas, N.; Acebal, C.; Fernández Band, B.

Laboratorio FIA, INQUISUR (CONICET)-Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur,
Av. Alem 1253 (B8000CPB) Bahía Blanca, Argentina

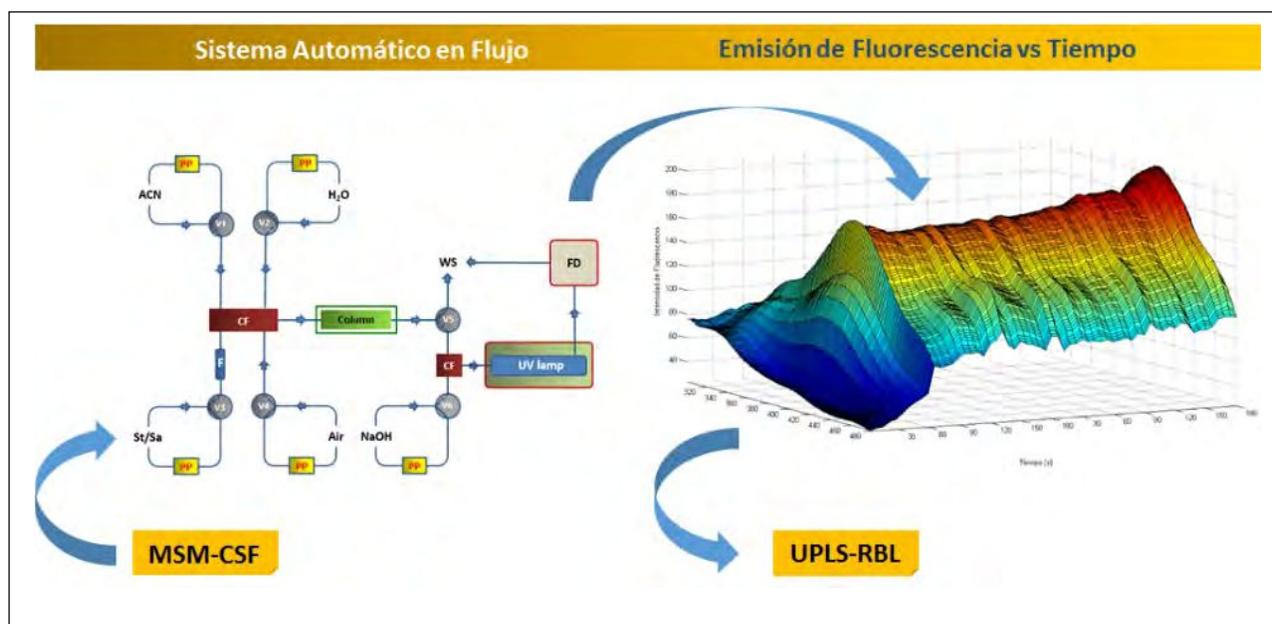
*e-mail: mgrunhut@uns.edu.ar

Metsulfurónmetil (MSM) y clorsulfurónmetil (CSF) son compuestos del grupo de las sulfonilureas utilizados para el control selectivo de malezas de hoja ancha [1]. Estos herbicidas son de uso generalizado en la producción agrícola mundial, y particularmente en la región de Bahía Blanca. Sin embargo, la persistencia y la movilidad que presentan este tipo de compuestos puede afectar la salud humana y el medio ambiente. Por ello, el nivel de éstos compuestos en aguas destinadas a consumo tanto animal como humano debe ser monitoreado. Además, el análisis simultáneo de ambos pesticidas resulta de particular interés ya que existen varios productos comerciales que contienen MSM y CSF en su formulación (Finesse[®], Vector[®], Argus[®], etc.).

Los productos de la fotodegradación de MSM y CSF presentan una intensa emisión de fluorescencia entre 320 y 500nm a pH 12,5 ($\lambda_{ex}=276$ nm) [2]. Por ello, a partir de la cinética de fotodegradación y el uso de la ventaja de segundo orden, es posible cuantificar ambos pesticidas de manera simultánea en matrices complejas. Se diseñó un sistema automático en flujo continuo en el que se llevaron a cabo los pasos de preconcentración, fotodegradación y detección. La preconcentración de los analitos se realizó con una columna rellena con nanotubos de carbono modificados covalentemente, se eluyeron con una mezcla de acetonitrilo:NaOH en una relación 90:10, y se llevó a pH con NaOH. La fotodegradación se realizó mediante una lámpara UV (254 nm) y finalmente se registraron los espectros de emisión de fluorescencia cada 7 s y durante 406 s (58 espectros). Los datos fueron analizados por distintos algoritmos (PARAFAC, MCR-ALS, TUCKER3, NPLS-RBL y UPLS-RBL). Los mejores resultados fueron obtenidos con UPLS-RBL, con el que se obtuvieron, con 3 factores, RMSEPs de 0,0087 ($r = 0,9969$) y 0,1032 ($r = 0,9852$) para MSM y CSF, respectivamente.

Referencias

- [1] Brown, H. (1990) *Pesticide Science*, 29, 263-281
 [2] Acebal, C.; Grünhut, M.; Šrámková, I.; Chocholouš, P.; Lista, A.; Sklenářová, H.; Solich, P.; Fernández Band, B. (2014) *Talanta*, 129, 233-240.



Optimización estadística del proceso de hidrólisis química de carbohidratos presentes en suero de leche. Aplicación en el desarrollo de cultivos de levaduras productoras de la materia prima para la elaboración de biodiesel

Giordano, P.*^{1,2}; Beccaria, A.²; Goicoechea, H.¹

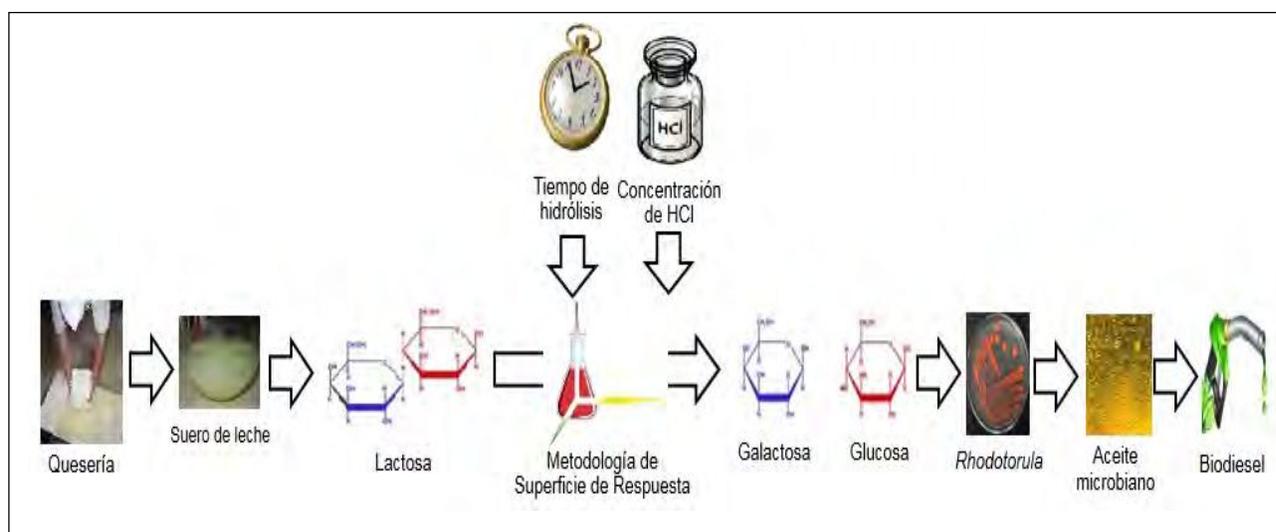
1. Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, Facultad de Bioquímica y Cs. Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe -Argentina.
2. Laboratorio de Fermentaciones, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe-Argentina.

*e-mail: pgiordano@fbc.unl.edu.ar

La demanda energética mundial es suplida empleando combustibles de origen fósil, que poseen numerosas desventajas [1]. Una fuente de energía alternativa es el biodiesel, que se genera a partir de ácidos grasos, en su mayoría provenientes de aceites vegetales comestibles, lo cual genera la distracción de recursos alimenticios [2]. Una posible solución es utilizar aceite microbiano como materia prima, el cual es producido por diferentes géneros de microorganismos, como las levaduras del género *Rhodotorula*. Para que el proceso sea económicamente viable, una posibilidad es el aprovechamiento del suero de leche (SL), un material de muy bajo valor agregado y rico en lactosa, como sustrato carbonado para *Rhodotorula*. Estos microorganismos no pueden asimilar la lactosa, por lo que este estudio propone optimizar el proceso de hidrólisis química de SL para obtener glucosa, la cual será posteriormente incluida en formulaciones de medios de cultivo para *Rhodotorula* que permitan maximizar la producción de aceite microbiano. Para lograr los objetivos, se aplicó metodología de superficie de respuesta construyendo dos diseños centrales compuestos (CCD 1 y 2) definiendo la concentración de ácido clorhídrico (CA) (CC1: 0 a 1 molL⁻¹; CC2: 0,6 a 2,0 molL⁻¹) y el tiempo de hidrólisis (TH) (CC1: 4 a 8 horas; CC2: 6 a 12 horas) como factores y la concentración de glucosa (CG) (gL⁻¹) como respuesta. La respuesta se ajustó con modelos cúbicos y se aplicó la función deseabilidad para obtener una combinación de factores que permita maximizarla. Finalmente, la combinación sugerida (CA=0,6 molL⁻¹ y TH= 10,9 horas) fue verificada experimentalmente, obteniéndose un rendimiento en glucosa del 80%. Como conclusión, se logró optimizar el proceso de hidrólisis química de suero de leche para obtener glucosa a emplearse en la formulación de medios de cultivo para *Rhodotorula*, cepa productora de aceite microbiano, materia prima para la generación de biodiesel.

Referencias

- [1] Adler, P., Del Grosso, S., Parton, W. (2007). *Ecological Applications*, 17, 675-691.
 [2] Deng, X., Fang, Z., Liu, Y., Yu, C. (2011). *Energy*, 36, 777-784.



Aplicación de metodología de superficie de respuesta para el desarrollo de una técnica de dosaje de lípidos intracelulares. Evaluación de sus parámetros estadísticos

Lovato, M.; Giordano, P.; Beccaria, A.

Laboratorio de Fermentaciones, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe-Argentina.

*e-mail: pgiordano@fcb.unl.edu.ar

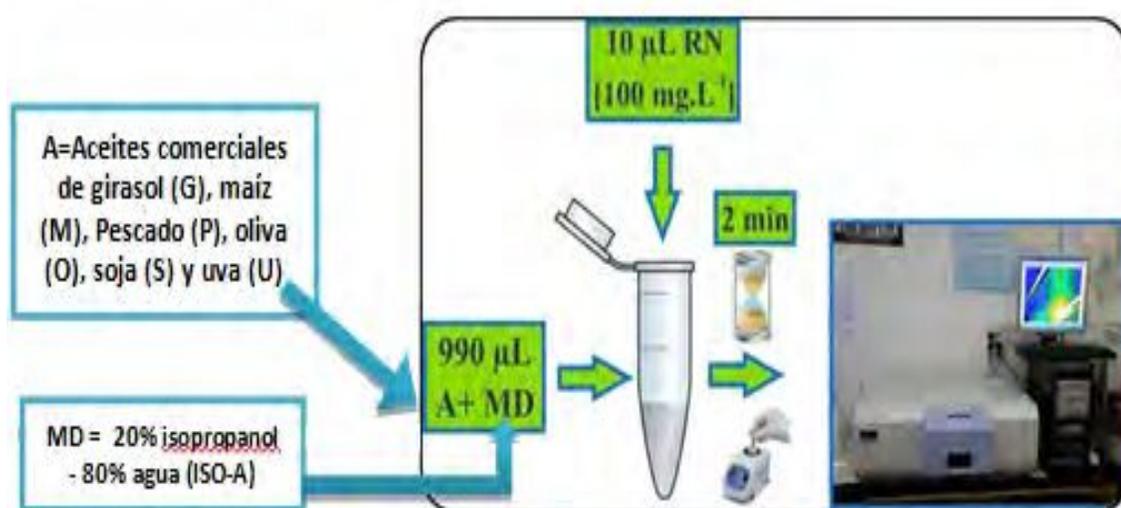
Existen diversas alternativas para revertir las desventajas asociadas a los combustibles de origen fósil [1]. Una de ellas es el empleo de biodiesel, producido con aceite unicelular de microalgas. El desarrollo, optimización y control del bioproceso de obtención de estos aceites, deben ir acompañados con la aplicación de técnicas analíticas prácticas y confiables [2], lo que puede lograrse empleando técnicas fluorescentes.

El objetivo de este trabajo fue poner a punto una técnica fluorimétrica con Rojo Nilo para la cuantificación de aceites. Para ello, se aplicó metodología de superficie de respuesta construyendo un diseño central compuesto, y se evaluaron el tiempo de incubación (TI) (2 a 10 min), y concentraciones de Rojo de Nilo (RN) (20 a 200 mgL⁻¹) y de biomasa de *Chlorella* sp. (X) (1x10² a 1x10⁷ cels.mL⁻¹). La respuesta se ajustó a un modelo cuadrático y se aplicó la función deseabilidad para obtener una combinación de valores de los factores que permita maximizar la intensidad de fluorescencia. Como resultado, la combinación óptima sugerida fue: TI=2 min, RN=100 mgL⁻¹ y X=1x10⁵ cels.mL⁻¹, la cual fue verificada experimentalmente. Luego, se confeccionaron curvas de calibrado con aceites de origen animal y vegetal en un rango de 0 a 300 mgL⁻¹. Para tal fin se empleó una técnica puesta a punto previamente en el laboratorio: adición de 10 µL de RN (100 mgL⁻¹) a 990 µL de cada analito disuelto en una mezcla de isopropanol-agua. Al cabo de 2 min, se obtuvo la lectura de intensidad de fluorescencia de cada muestra. Luego se determinaron parámetros analíticos de la técnica desarrollada como sensibilidad analítica, límite de detección y límite de cuantificación.

Como conclusión, se desarrolló una metodología espectrométrica para cuantificar aceite de microalgas que insuere poco tiempo y trabajo, como así también mínimas cantidades de biomasa y colorante.

Referencias

- [1] Adler, P., Del Grosso, S., Parton, W. (2007). *Ecol. Appl.*, 17, 675-691.
- [2] Izard, J., Limberger, R. J., (2003). *J. Microbiol. Meth.* 55, 411 – 418.



Determinación multielemental y clasificación de limones argentinos de acuerdo a su origen geográfico

Gaiad, J^{1*}; Hidalgo, M¹; Villafañe R²; Marchevsky, E²; Pellerano, R¹

1. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste - CONICET, Av. Libertad 5470, Corrientes, Argentina
2. Instituto de Química de San Luis (INQUISAL) - CONICET, Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

*e-mail: joseemiliogaiad@gmail.com

La certificación de origen de alimentos puede ser un elemento esencial para asegurar la autenticidad de un determinado producto, dado que protege sobre todo a los productos regionales y confirma características de calidad relacionadas con su origen geográfico. Para esto hay que disponer de un sistema que permita establecer la “Trazabilidad”. Este término se puede definir como el conjunto de acciones, medidas y procedimientos técnicos que permite identificar y registrar un producto desde su nacimiento hasta el final de la cadena de comercialización [1]. La trazabilidad permite rastrear la cadena de producción y otorga a los productores la posibilidad de colocar sus productos en mercados específicos más rentables, que exigen la certeza del origen y de las distintas etapas del proceso productivo.

En este trabajo se presentan los resultados de los análisis multielementales realizados en jugos de limón (*Citrus limón* (L.) Burm.), obtenidos de frutas frescas producidas en nueve establecimientos distribuidos en tres provincias productoras de los mismos: Tucumán, Jujuy y Corrientes. Las dos primeras corresponden a la cuenca NOA y la última a la cuenca NEA. La zona NOA presenta importantes ventajas competitivas con relación al NEA ya que es la única región del país declarada como libre de cancrisis, lo cual permite la exportación de fruta fresca a la Comunidad Europea, Chile y los Estados Unidos [2]. Se determinaron las concentraciones de un total de 25 elementos con la finalidad de explorar a través de técnicas de análisis multivariado la presencia de posibles marcadores químicos de identidad. Las determinaciones químicas se realizaron mediante espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Los resultados obtenidos a partir de la aplicación de técnicas de análisis multivariado permitieron clasificar las muestras de acuerdo a su origen geográfico alcanzándose una tasa de acierto de 97.7% con PLS-DA.

Referencias

- [1] International Organization for Standards (2000), *ISO 9000:2000 Quality Management Systems: Fundamentals and vocabulary*.
- [2] Federación Argentina del Citrus. *La actividad citrícola Argentina*. 2014, <http://www.federcitrus.org>



Determinación del contenido de gasoil en líquidos de sentina

Mangani, A. L.; Balverdi de Abreu, M.; Campos, N. S.; López, R. M.; Gutiérrez, M. I.*

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, 9000 Comodoro Rivadavia.

*e-mail: amangani@unpata.edu.ar

Las aguas de sentina son residuos generados en las operaciones de buques y contienen líquidos provenientes de la sala de máquinas. La legislación marítima internacional limita su descarga en mar abierto y en ciertas áreas la descarga está totalmente prohibida y estos residuos deben ser tratados en tierra. Sin embargo, en la costa marina patagónica suelen observarse derrames de hidrocarburos denominados *fantasmas*, que dañan el ecosistema patagónico. Esta contaminación puede provenir del vaciado y limpieza de los tanques de agua lastre, descarga de sentinas o de actividades relacionadas con la extracción de petróleo crudo y el transporte del mismo o de sus derivados. La determinación del origen de los derrames de forma rápida y precisa es esencial para el control del medio ambiente.

El objetivo fue evaluar el contenido de gasoil en líquidos de sentina empleando espectroscopia de emisión de fluorescencia total y análisis quimiométrico de segundo orden.

Se emplearon muestras de líquido de sentina provenientes de embarcaciones del puerto de Comodoro Rivadavia. Las curvas de calibración se prepararon con muestras del gasoil usado en las mismas embarcaciones disueltas en n-hexano. Se obtuvieron las matrices de excitación-emisión (EEM) con longitudes de onda de excitación desde 250 a 400 nm con un incremento de 5 nm y longitud de onda de emisión de 260 a 500 nm con un incremento de 1 nm. Se analizaron empleando análisis de factores paralelos (PARAFAC) [1], uno de los algoritmos quimiométricos que logra la ventaja de segundo orden. El algoritmo PARAFAC se utilizó mediante la interfase gráfica del paquete MVC2 [2]. Para el líquido de sentina se pudo identificar la presencia de gasoil con un contenido aproximado del 44 %.

Los resultados sugieren que es posible determinar en forma rápida y confiable en contenido de gasoil en aguas de sentina empleando EEM y PARAFAC.

Referencias

- [1] Bro, R. (1997). *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 38, 149–171.
- [2] Escandar, G. M., Goicoechea, H. C., Muñoz de la Peña, A., Olivieri, A. C. (2014). *Anal. Chim. Acta*, 806, 8– 26.

Determinación multielemental y minería de datos como herramientas para el monitoreo de la calidad de aguas superficiales – Río Corriente

Moresi, A^{1*}; Fechner, D¹; Vázquez, F¹; Marchevsky, E²; Pellerano, R¹

1. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste - CONICET, Av. Libertad 5470, Corrientes, Argentina
2. Instituto de Química de San Luis (INQUISAL) - CONICET, Avenida Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina.

*e-mail: lmoresi76@hotmail.com

El agua dulce es un recurso esencial para la agricultura, la industria y el hombre. El monitoreo de la calidad del agua es una herramienta fundamental en el manejo de los recursos de aguas dulces. La calidad del agua de los diferentes ríos en general se evalúa a través de una o varias estaciones de control en las cuales se miden diversos parámetros físico-químicos. Se deduce pues que la calidad del agua superficial representa una problemática de naturaleza multivariada, donde las técnicas de minería de datos ("Data mining", como se le conoce en inglés) permiten resumir y obtener información relevante de manera rápida y eficiente para la toma de decisiones.

La minería de datos está surgiendo con fuerza en los últimos años, gracias a la posibilidad de aplicar el potencial de procesamiento de datos de las actuales computadoras. Para llevar a cabo un trabajo de minería de datos existen diversas herramientas en el mercado, entre ellas se encuentra una herramienta de código abierto y acceso libre: el Lenguaje R [1] junto con el paquete "caret" [2].

En este trabajo, se presentan los resultados del análisis de las muestras de agua obtenidas durante siete campañas realizadas desde octubre de 2012 a diciembre de 2014, en cuatro puntos de muestreo distribuidos a lo largo de la cuenca del Río Corriente. Las concentraciones de un total de 30 elementos minerales fueron determinadas por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La matriz de datos resultante se analizó con diferentes técnicas de clasificación y agrupamiento de minería de datos, paramétricas y no paramétricas. Los resultados obtenidos permitieron confirmar las relaciones entre los elementos estudiados y las variaciones estacionales a lo largo del año, además de poder obtener gráficos de interpretación sencilla para observar la influencia de estos parámetros estacionales.

Referencias

- [1] R Development Core Team (2008). *R: A language and environment for statistical computing*, URL: <http://www.R-project.org>
[2] Kuhn, M; Johnson, K. *Applied Predictive Modeling*. 2013, Springer



Caracterización quimiométrica de hierbas medicinales nativas ampliamente consumidas en el norte de Argentina basado en su composición multielemental

Martínez, G.C.^{1*}; Petenatti, E.M.²; Del Vitto, L.A.²; Pellerano, R.G.³; Mazza, S.M.¹; Marchevsky, E.J.³

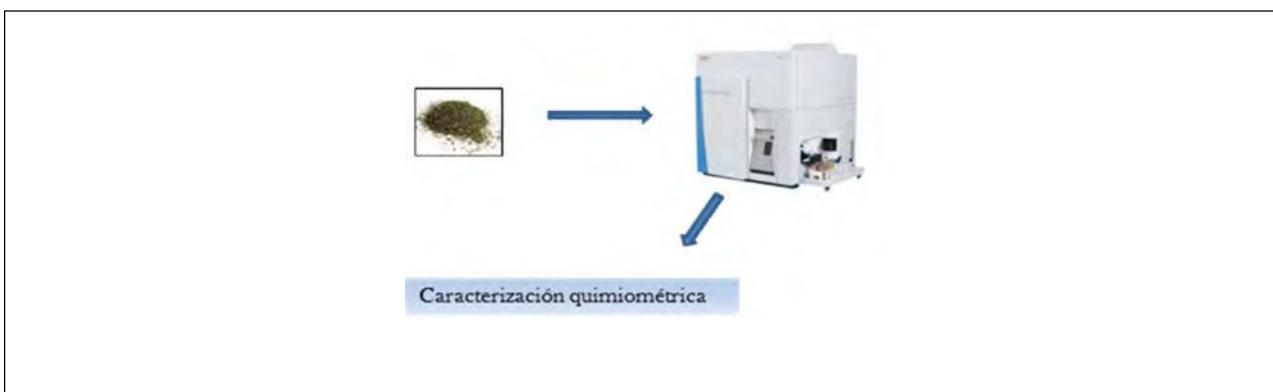
1. Facultad de Ciencias Agrarias, UNNE, Sgto Cabral 2131. 3400-Corrientes.
2. Dpto. de Farmacia, FQBF, UNSL, Ejército de los Andes 950. 5700-San Luis
3. CONICET

*e-mail: gloriacristinam@yahoo.com.ar

En este trabajo, se propone la aplicación de herramientas quimiométricas de reconocimiento de patrones, a la composición multielemental de especies nativas ampliamente utilizadas en la medicina popular de nuestro país. Las seleccionadas fueron *Margyricarpuspinnatus* “Perlilla”, *Melissa officinalis* “Melisa”, *Thelespermamegapotamicum* “Té indio”, *Passifloracaerulea* “Pasionaria” y *Pluchecosagittalis* “Yerba lucero”. Estas especies son popularmente consumidas debido a sus propiedades terapéuticas sobre el aparato digestivo y sistema nervioso [1-3]. Se determinaron quince elementos a nivel de vestigios (Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se y Zn) por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). La mayoría de los elementos estudiados pudieron ser detectados en las muestras vegetales digeridas, excepto Hg, Sb y Se, que presentaron valores por debajo de sus respectivos límites de cuantificación en todas las muestras. Del análisis exploratorio de resultados, se pudo observar que los datos presentaban una distribución sesgada hacia valores bajos de concentración, en la mayoría de las muestras. Este hecho hizo necesario aplicar un pre-tratamiento de transformación logarítmica a los datos originales, para adecuarlos al posterior análisis [4]. Luego, en primer término se realizó un análisis de componentes principales con el objeto de reducir la dimensionalidad de la matriz de datos. Como resultado de este análisis se pudo representar gran parte (72,3%) de la variabilidad presente en la matriz original utilizando solo las dos primeras componentes principales. A continuación se realizó un análisis lineal discriminante (ALD), con selección de variables. Lográndose obtener resultados adecuados para clasificar las muestras según su origen botánico, utilizando un número reducido de variables (Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li y Zn). Por lo expuesto, el método supervisado ALD mostró gran capacidad para predecir el origen botánico de las muestras analizadas.

Referencias

- [1] Borneo, R., León, A. E., Aguirre, A., Ribotta, P. & Cantero, J. J. (2009). Antioxidant capacity of medicinal plants from the Province of Córdoba (Argentina) and their in vitro testing in a model food system. *Food Chemistry* 112, 664–670.
- [2] Figueredo, S. M. et al. (2011). Antinociceptive and gastroprotective actions of ethanolic extract from *Pluchecosagittalis* (Lam.) Cabrera. *Journal of Ethnopharmacology* 135, 603–601.
- [3] Campos-Navarro, R. & Scarpa, G. F. (2013). The cultural-bound disease ‘empacho’ in Argentina. A comprehensive botanico-historical and ethnopharmacological review. *Journal of Ethnopharmacology* 148, 349–360.
- [4] Varmuza, K.; Filzmoser, P. *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*, 1st Ed. (2009). CRC Press.



Seleção de intervalos em PLS: melhoria da predição de parâmetros físico-químicos de biodiesel usando espectroscopia NIR

Diniz, P.H.G.D.; Melo, J.P.; Nóbrega, R.O.; Véras, G.;

Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campus I, Campina Grande-PB, Brasil.

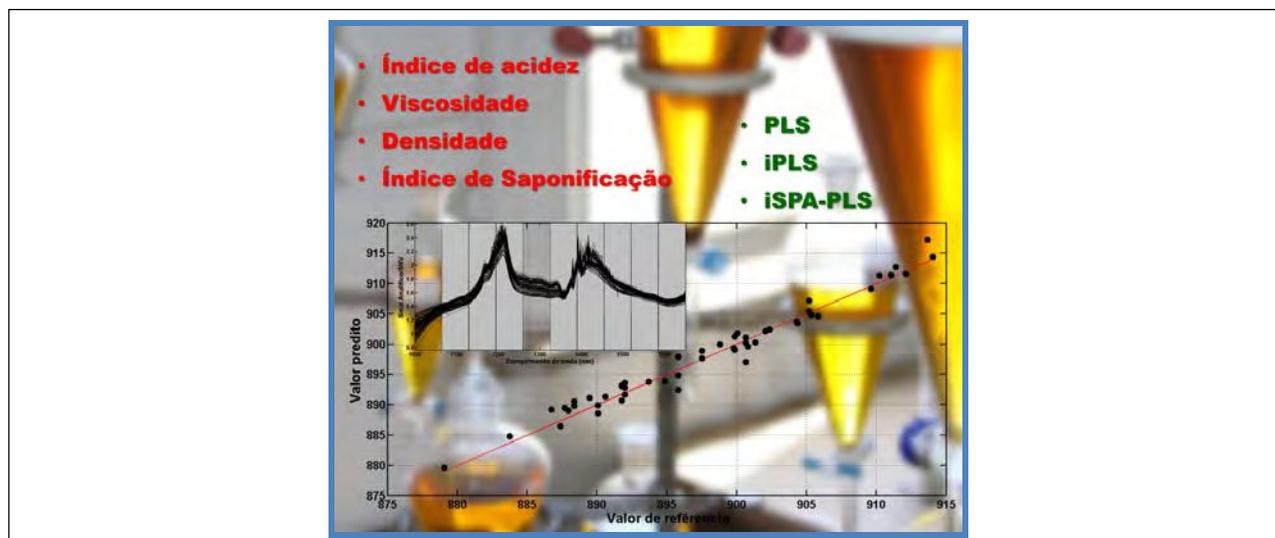
*e-mail: paulodiniz.quimica@gmail.com; paulodiniz@uepb.edu.br

A avaliação de parâmetros de qualidade do biodiesel exigidos pelos órgãos de fiscalização para autorizar a comercialização do produto tem sido realizada com base nos seus parâmetros físico-químicos e teor de metais, dentre muitos parâmetros. Contudo, elas possuem algumas desvantagens, tais como o elevado custo, a lentidão de análise e a necessidade de várias etapas de pré-tratamento das amostras [1,2]. Assim, o objetivo deste trabalho foi a quantificação de parâmetros físico-químicos (índice de acidez, viscosidade, densidade e índice de saponificação) para controle de qualidade de biodiesel usando espectroscopia NIR acoplada com técnicas de seleção de intervalos em Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Para esta finalidade foram registrados os espectros NIR e medidos os parâmetros físico-químicos de 170 amostras de biodiesel de amendoim (comestível) e graviola (não comestível). Uma vez que os espectros apresentaram ruídos e linhas de base, três diferentes pré-processamentos foram realizados: transformação padrão normal de variação (SNV), correção do espalhamento multiplicativo (MSC) e alisamento Savitsky-Golay (SG) com 1ª derivada de 2ª ordem e janela de 21 pontos. *i*PLS (*Interval PLS*) e *i*SPA-PLS (PLS acoplado com o Algoritmo das Projeções Sucessivas) foram utilizados como técnicas de seleção de intervalos [3].

Para a determinação do índice de acidez, 10-*i*PLS com SG apresentou o melhor resultado com RMSECV e RMSEP de 1.83 e 2.47, respectivamente, e R^2_{CV} e R^2_{pred} de 0.94 e 0.98, respectivamente. Para a determinação da viscosidade, 10-*i*PLS com SG apresentou o melhor resultado com RMSECV e RMSEP de 0.024 e 0.023, respectivamente, e R^2_{CV} e R^2_{pred} de 0.89 e 0.94, respectivamente. Para a determinação da densidade, 10-*i*SPA-PLS com SG apresentou o melhor resultado com RMSECV e RMSEP de 0.83 e 1.41, respectivamente, e R^2_{CV} e R^2_{pred} de 0.99 e 0.99, respectivamente. Para a determinação do índice de saponificação, 10-PLS com SG apresentou o melhor resultado com RMSECV e RMSEP de 20.47 e 17.02, respectivamente, e R^2_{CV} e R^2_{pred} de 0.68 e 0.69, respectivamente. Neste contexto, verifica-se que a seleção de intervalos em PLS acoplada com espectroscopia NIR apresenta-se como uma alternativa viável para o controle de qualidade de biodiesel em termos de seus parâmetros físico-químicos, pois permite superar inconvenientes das técnicas de referência por ser rápida, não invasiva, não destrutiva, não necessitar do uso de reagentes químicos, evitar muitas etapas de pré-tratamentos da amostra e gerar baixa quantidade de resíduos, o que está de acordo com os princípios da Química Verde.

Referencias

- [1] OECD/FAO (2014), "Biofuels", in OECD/FAO Agricultural Outlook 2014, OECD Publishing.
- [2] Costa, G.B. (2015). *Talanta*, 139, 50–55.
- [3] Diniz, P.H.G.D. (2015). *Analytical Methods*, 7, 3379–3384.



Determination and evaluation of the mineral composition of breadfruit (*Artocarpus altilis*)

Tavares de Souza C.^{1,2}; Costa Ferreira, S.L.^{1,2}; Rocha Soares, S.A.³, dos Santos V.S.^{1,2}

1 - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, Bahia, Brasil, 40170-290.

2 - INCT de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil, 40170-290.

3- Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, Salvador, Bahia, Brasil, 40170-290.

*e-mail: slcf@ufba.br

Breadfruit (*Fruta pão* in Portuguese and *pan de fruta*, in Spanish) is a fruit that it is consumed in several parts of world. It can be eaten cooked, roasted or flours [1], besides use as ingredient in several gastronomic preparations. In northeastern Brazil this fruit is mostly consumed by people of lower income replacing the bread. Moreover, breadfruit has been used in technological applications, it being proposed as biosorbent for the removal of dye [2] and it was used for bioethanol production [3]. A pharmacological application includes use of breadfruit seeds for the treatment of gastric Injury induced by ethanol [4]. Despite these numerous uses of breadfruit, the mineral composition of this fruit is still relatively unknown in Brazil.

So, this study has as major objective to determine the mineral composition of breadfruit in raw form and also cooked conventionally and in microwave oven. Seven samples were acquired of several farms from cities of Bahia State. All the samples were analyzed as triplicate, being that the elements determined using inductively coupled plasma optical emission spectrometry were: sodium, potassium, calcium, iron, phosphor, magnesium and manganese. The data obtained were evaluated using the principal component analysis (PCA) technique. The results shown basically the formation of two groups where the raw samples with higher content of the elements are separated of the samples cooked using by heating conventionally and microwave oven. The elements that contribute for higher variability between the samples are potassium, calcium and phosphor. The results obtained are shown in Table below with the elements expressed as mg analyte per 100 g of sample.

Chemical element	Raw breadfruit	Conventional heating	Microwave oven
Sodium	1.5 ± 0.2	0.7 ± 0.1	1.2 ± 0.4
Potassium	397.0 ± 33	176 ± 27	220 ± 32
Calcium	20.7 ± 0.9	11.2 ± 1.1	14.0 ± 2.9
Iron	0.20 ± 0.10	0.10 ± 0.03	0.20 ± 0.10
Phosphor	31.7 ± 3.7	15.7 ± 2.6	19.7 ± 3.3
Magnesium	27.9 ± 2.3	19.2 ± 0.6	21.3 ± 4.5
Manganese	0.05 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01

References

- [1] Souza et al, *Ciência Rural*, 42 (2012) 1123-1129.
- [2] Lim et al, *Environmental earth sciences*, 73 (2015) 3239-3247.
- [3] E. Betiku, A.E. Taiwo, *Renewable energy*, 74 (2015) 87-94.
- [4] Abdon et al, 20 (2014) 325-332.

Classificação multivariada de cafés solúveis utilizando imagens digitais

Barros, S.R.R.C.*; Duarte, E.S.A.; Maia, M.; Vicente, F.H.G.; Vêras, G.; Diniz, P.H.G.D.
Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campus I, Campina Grande-PB, Brasil.

*e-mail: sarareginaquimica@gmail.com

A importância cultural do café em todo o mundo deve-se ao fato de ser uma bebida amplamente consumida e, portanto, sua qualidade se torna um fator determinante na comercialização desse produto. A cor, a forma e a granulometria dos cafés solúveis são características físicas relacionadas diretamente com a qualidade dos cafés. Atualmente, os métodos organolépticos, como os de inspeção humana e o uso de instrumentos como cromatografia gasosa e métodos colorimétricos estão sendo empregados no controle de qualidade em várias etapas do processamento dos cafés [1,2]. Tais métodos acabam se tornando trabalhosos, caros, demorados ou até mesmo imprecisos. Para superar as imprecisões e a falta de robustez de algumas metodologias, as técnicas de monitoramento e análise por imagens vêm se desenvolvendo em várias áreas de produção e principalmente no controle de qualidade de alimentos. Esse trabalho tem como objetivo avaliar o uso das imagens digitais para propor uma metodologia de classificação de amostras de cafés solúveis comercializados no Brasil utilizando-se os histogramas de cor (RGB, HSI e escala de cinza) e técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões supervisionado, como o SIMCA (do inglês: *Soft Independent Modeling of Class Analogy*), PLS-DA (do inglês: *Partial Least Squares Discriminant Analysis*) e o SPA-LDA (do inglês: *Successive Projections Algorithm – Linear Discriminant Analysis*, LDA) [1,2]. Foram adquiridas 100 amostras de cafés solúveis, de 20 fabricantes diferentes, comercializados no Brasil. A escolha baseou-se na semelhança e na imprecisão da classificação de suas amostras por outras técnicas. As amostras foram cuidadosamente colocadas em placas de Petri para serem registradas as imagens por um scanner de mesa. A aquisição dos histogramas das imagens foi realizado através do programa ImageJ 1.44p, sendo demarcado uma área 100x100 pixels a partir do centro de todas as imagens. Os tratamentos quimiométricos foram executados no programa Matlab 2009b. Os histogramas de cada classe foram separados em conjuntos de treinamento (75%) e teste (25%) através do algoritmo de Kennard-Stone, com os quais foram construídos os modelos quimiométricos com todas as variáveis dos histogramas, sem a necessidade de pré-processamentos. O resultado do modelo SPA-LDA se mostrou superior aos dos modelos SIMCA e PLS-DA para classificação de cafés solúveis, com 100% de acerto em ambos os conjuntos de treinamento e teste. O uso de imagens digitais se mostrou potencialmente capaz de ajudar na classificação de cafés solúveis. A seleção de variáveis se torna imprescindível para escolher os tons verdadeiramente importantes nos histogramas capazes de diferenciar as amostras de cafés solúveis estudadas, reduzindo para menos de 1,0% das variáveis iniciais. A metodologia proposta destaca-se por ser rápida, não invasiva, não destrutiva, não necessitar do uso de reagentes químicos, evitar muitas etapas de pré-tratamentos da amostra e não gerar resíduos, o que está de acordo com os princípios da Química Verde.

Referencias

- [1] Souto, U.T.C.P. (2015). *Food Analytical Methods*, 8, 1515–152.
[2] Souto, U.T.C.P. (2015). *LWT - Food Science and Technology*, 63, 1037–104.



Análisis de suero humano tratado con ácido fórmico mediante ICP-MS. Correlación de diabetes con perfiles elementales mediante PCA

Verni, E. R.¹; Azcarate, S.²; Savio, M.²; Camiña, S.²; Lapierre, A. V.¹; Olsina, R.¹; Gil, R. A.^{1,*}

1. Instituto de Química de San Luis (CCT-San Luis)-Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, D5700BWQ-San Luis, ARGENTINA.
2. Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina

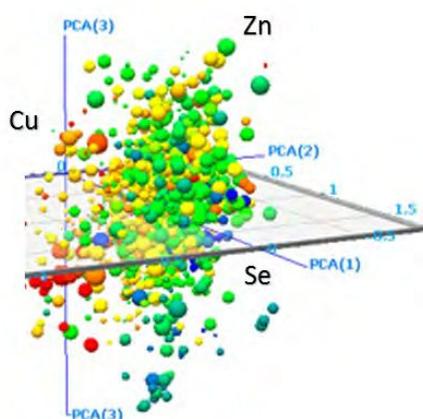
*e-mail: erverni@gmail.com / ragil@unsl.edu.ar

La desregulación de la homeostasis de metales en el organismo está íntimamente relacionada con la enfermedad Diabetes. En base a ello, el estudio del rol de metales en metabolismo de glucosa y patogénesis de diabetes ha tomado gran relevancia en los últimos años. Como primera etapa de estudio, la evaluación de los perfiles elementales en pacientes con diabetes puede ser una herramienta para la identificación de biomarcadores. En este sentido, una interesante alternativa analítica se ha desarrollado en un trabajo previo en el cual se aplica un tratamiento químico con ácido fórmico al suero sanguíneo en una etapa y luego se analiza directamente por ICP-MS con DRC. En este trabajo, el método descrito ha sido aplicado a 30 muestras control y 30 muestras de pacientes diabéticos controlados.

Luego de determinar los perfiles elementales correspondientes a cada grupo, las muestras fueron procesadas mediante Análisis de Componentes Principales y clasificadas en función de los componentes Cu, Zn, Se, Rh junto con glucemia, los cuales fueron determinantes para separar las muestras en grupos diabéticos y controles (varianza superior al 99%).

Referencias

- [1] J. Vrijens, P. Couck, C. Schroijsen, W. Baeyens and M. Leermakers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, **26**, 1819-1826.
- [2] C. R. Flores, M. P. Puga, K. Wrobel, M. E. Garay Sevilla and K. Wrobel, *Diabetes Research and Clinical Practice*, 2011, **91**, 333-341.
- [3] E. R. Verni, F. Moyano, L. D. Martinez, A. V. Lapierre and R. A. Gil, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, **28**, 1655-1659.



Preparation and characterization of a corn flour laboratory reference material candidate

Santos, L.O.^{*1,2}; Brandão, G. B.^{1,2}; Santos, A.M.P.^{1,2}

1. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria, Campus Universitário Ondina, 40170-115, Salvador-BA, Brasil.

2. Instituto Nacional de Ciência Tecnologia, INCT, de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador- BA, Brasil.

*e-mail: lizossantos@gmail.com

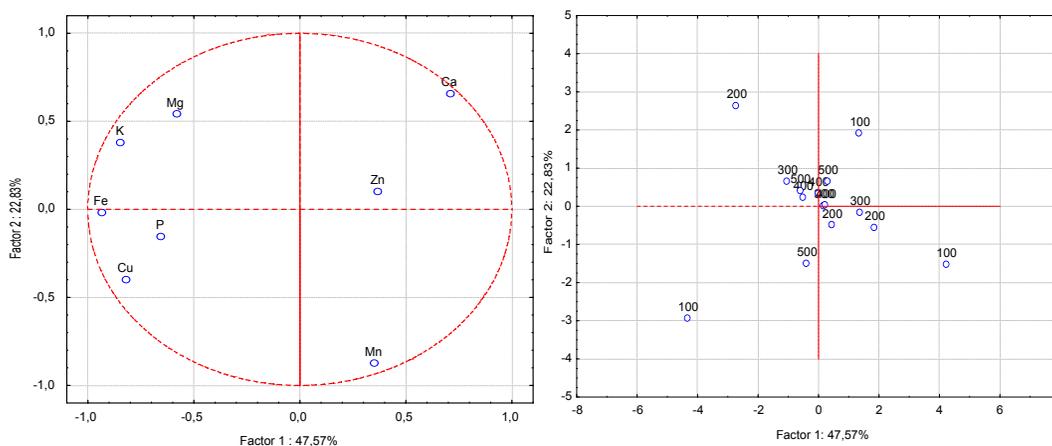
Certified reference materials (CRMs) and/or laboratory reference materials (LRMs) are important and necessary for the quality control of chemical analysis, calibration of equipment and evaluation of the accuracy of analytical methods. However, CRMs are not available for all types of matrices. This way, many laboratories have adopted a policy to prepare their own reference materials [1]. Corn flour is a much consumed food by the Brazilian population, being then required the development of a LRM for this type of matrix. In this sense, the steps for the preparation and characterization of a LRM are carry out according to the recommendations of International Organization for Standardization (ISO). The recommended statistical tool to evaluate the results is the analysis of variance (ANOVA). In order to facilitate the interpretation of results and to obtain more information, pattern recognition techniques has been successfully applied, as an alternative statistical method to ANOVA. This paper proposes to prepare and characterize a corn flour reference material, following the set of ISO GUIDE 30-35 recommendations, as well as apply the multivariate analysis as an alternative statistical method to ANOVA.

Thus, principal component analysis (PCA) was applied to evaluate the homogeneity of the corn flour LRM candidate, being possible prove its homogeneity. Furthermore, additional information was obtained about the minimum sample mass to be used, since dispersion was observed for the mass values less than 300 mg. The stability was confirmed by hierarchical cluster analysis (HCA) at different storage times and temperatures. In this study, the dendrogram obtained confirmed the homogeneity of heterogeneous groups. The inter-laboratory results were evaluated by robust statistical. Therefore, the pattern recognition techniques [2] allow evaluating the results of simple and more detailed way, and can be used as an alternative statistical method to ANOVA in the preparation and characterization of reference materials.

Referencias

- [1] Lima, D.C. (2010). *Microchemical Journal*, 95, 222–226.
[2] Ferreira, M. (2007). *Química Nova*, 30, 481-487.

Score (A) and loadings (B) plots of the first two principal components for the study of the influence of the minimum sample mass on the homogeneity of the corn flour reference material candidate.



Evaluation of the mineral composition of rose petals (*Rosa spp*) employing multivariate analysis

Silva, E.F.R.; Santos, L.O.; Brandão, G.C.; Santos, A.M.P.*

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria, Rua Barão de Geremoabo, s/n, Ondina, CEP 40.170-115, Salvador, Bahia, Brasil.

*e-mail: amps@ufba.br

Roses (*Rosa spp*) are commonly used as ornamental plants, in medicine and in cuisine, since ancient times. Recently, they have been used for preparation of new cuisine recipes, such as salads, jams and liqueurs, due to their taste, color and characteristic aroma [1,2]. In Brazil, there are not studies on the evaluation of the mineral composition of this type of food. Therefore, this work aims to assess the contents of Ca, K, Mg P, Fe, Zn, Cu and Mn in ten varieties of rose petals *in natura*, employing multivariate analysis techniques, such as principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA).

Samples of roses were acquired in a farm of the City of Itiruçu, Bahia, Brazil. Then, the samples were digested using the oxidative mixture of HNO₃/H₂SO₄/H₂O₂ in digester block with “cold finger” as reflux system [3]. The elements determination was performed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The results obtained from the samples analyzed were evaluated by PCA using a data matrix 30x8, in which the samples were arranged in rows and the elements in columns. Auto-scaling was used for the pre-processing the individual values of the samples. Figure 1A shows the scores plot for the first two principal components (PC1 and PC2), which represent 95% of the total variance. It was observed the formation of two groups, in which Ca and Zn were the variables that most contributed for the separation of the samples (Figure 1B). The data were also evaluated by HCA, being obtained the dendrogram presented in Figure 2. In this case, it was proved that roses of different types have different mineral composition. Furthermore, the samples of roses presented high nutritional value, besides low sodium content for prevention of hypertension. These results demonstrate that roses can be used as nutritional supplement.

Figure 1: Scores plot (A) and loadings (B) in evaluation of the mineral composition of roses.

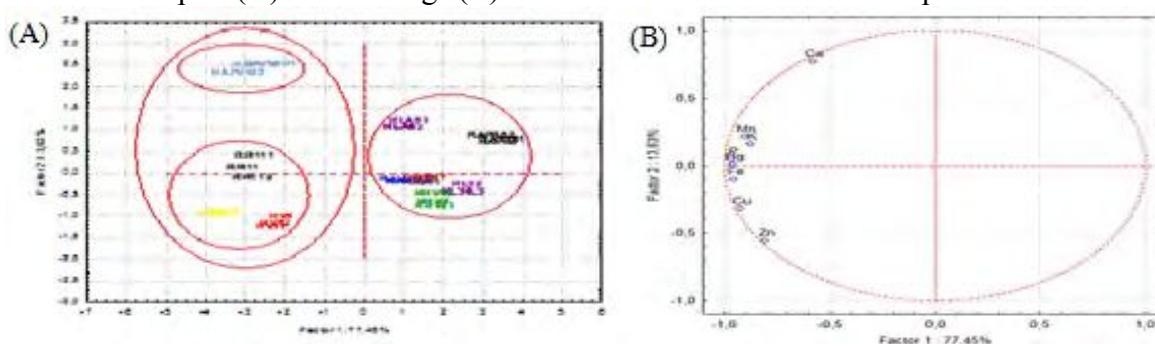
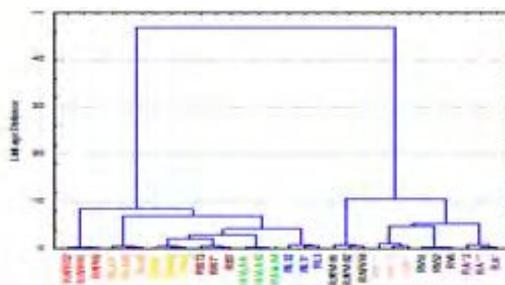


Figure 2: Dendrogram using the Ward's method in evaluation of the mineral composition of roses.



References

- [1] Barbieri, R. L.; Stumpf, E. R. T. 2005. *Revista Brasileira Agrociência*, v. 11, p. 267-271.
- [2] Rop, O.; Mlcek, J.; Jurikova, T.; Neugebauerova, J.; Vabkova, J. 2012. *Molecules.*, v. 17, p. 6672-6683.
- [3] Ferreira, S. L.C.; Silva, L. O. B.; Santana, F. A.; Silva Junior, M. S.; Matos, G. D., Santos, W. N. L. 2013. *Microchemical Journal*, v. 106, p. 307-310.

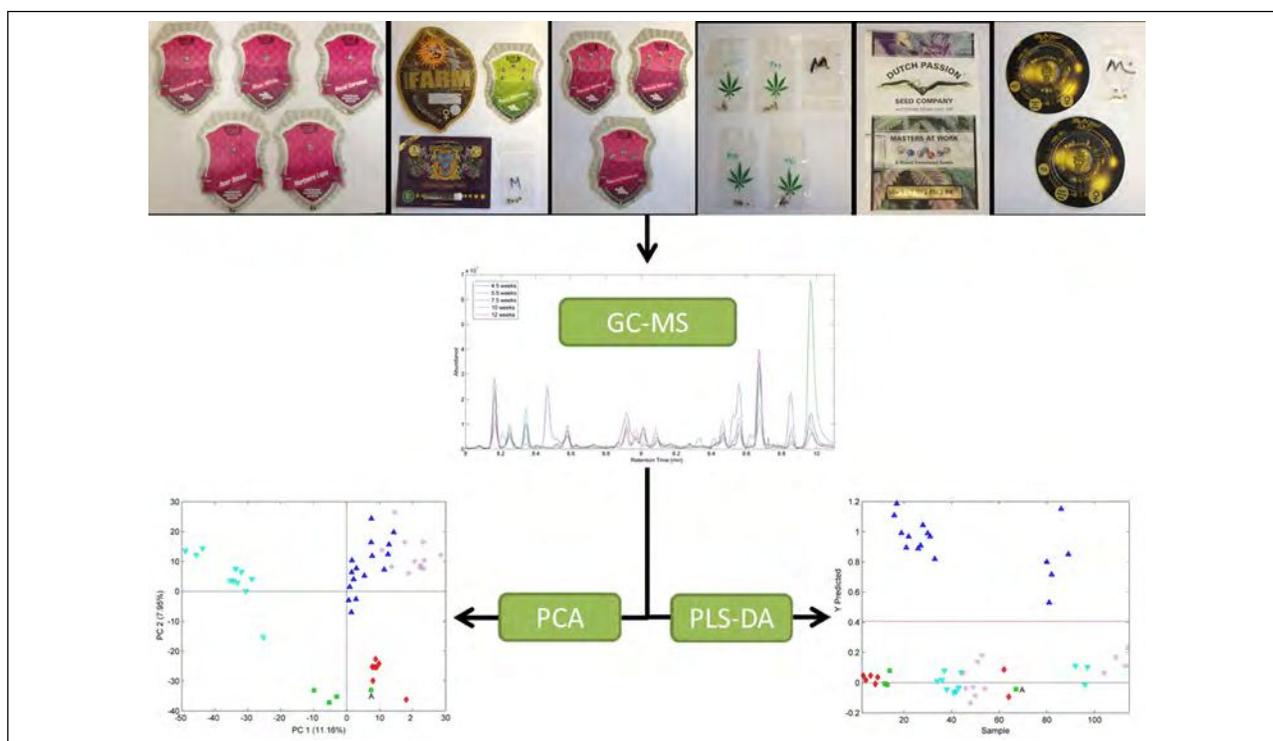
Seized Cannabis Seeds Cultivated in Greenhouse: a Chemical Study by Gas Chromatography–Mass Spectrometry and Chemometric Analysis

Marcelo, C. A. M.¹, Mariotti, K. C.²; Ortiz, R. S.³; Borille, B. T.²; Reis, M.²; Fett, M. S.³; Ferrão, M. F.¹; Limberger, R. P.²

1. Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil
2. Faculdade de Farmácia, Laboratório de Análises e Pesquisas Toxicológicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil
3. Setor Técnico-Científico, Superintendência Regional do Departamento de Polícia Federal no Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

*e-mail: marcelocamarcelo@gmail.com

The Brazilian Federal Police (BFP) efforts to eradicate the production of cannabis in Brazil may have contributed to the development of a new form of international drug trafficking: the sending of cannabis seeds in small amounts to urban centers by transport and logistics postal. Today, the shift to (inter)regional production, trade and domestic cultivation has become an irreversible international trend and can be associated to small-scale growers or with heightened levels of criminal organization¹. This new increasing panel of cannabis traffic in Brazil encouraged the chemical study of cannabis seeds cultivated in greenhouse by gas-chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) associated with exploratory and discriminant analysis. Fifty cannabis seeds of different varieties and brands, seizures from BFP were cultivated in a homemade greenhouse with predefined conditions for a period of 4.5 weeks, 5.5 weeks, 7.5 weeks, 10 weeks and 12 weeks. Aerial parts of the plant were cut and an extraction was performed. The extract was analyzed by GC-MS and cannabigerol, cannabinal, cannabidiol, cannabichromene Δ^9 -tetrahydrocannabinol (THC) and others terpenoids were detected. The chromatographic chemical profiles of the samples were significantly different, probably due to different variety, light exposition and age. THC content increase with the age of the plant, however, for other cannabinoids, this correlation was not observed. Each chromatogram was submitted to a pretreatment (alignment, normalization, first derivative, autoscale). The principal component analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were performed. The PCA and HCA showed a tendency of age separation between samples, however it was not possible to verify the separation by varieties, brands or drug-type. The PLS-DA classified with satisfactory rate the age of the plant. The separation of the plant by age is due the different concentration of cannabinoids and volatile compounds contents.



Classificação de misturas biodiesel/diesel de acordo com a rota de síntese usando espectroscopia no infravermelho próximo

Diniz, P.H.G.D.*; Costa, G.B.; Duarte, E.S.A.; Vêras, G.

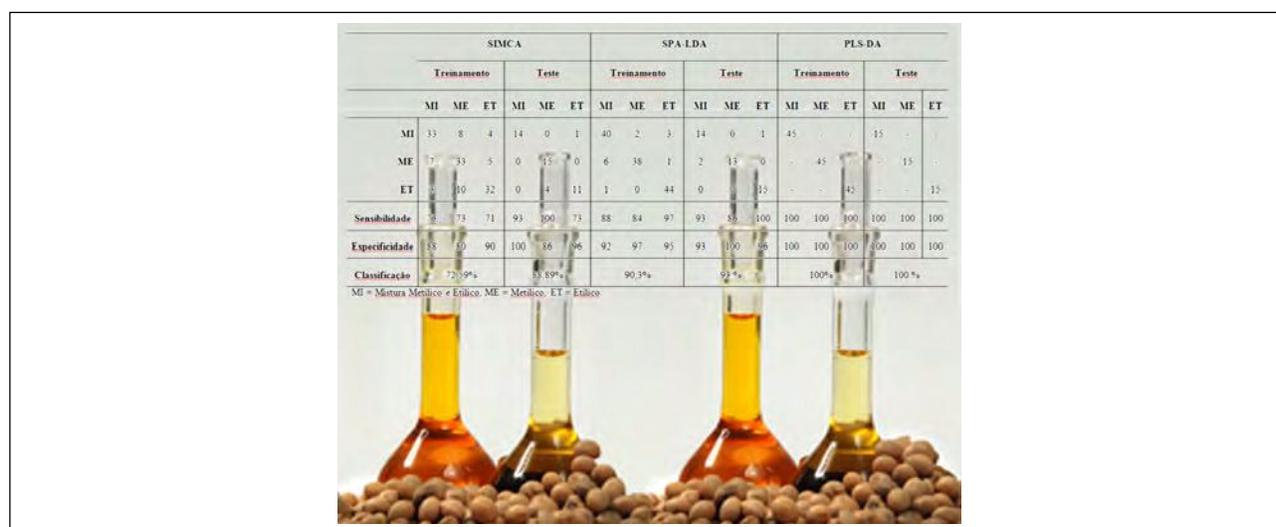
Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campus I, Campina Grande-PB, Brasil.

*e-mail: paulodiniz.quimica@gmail.com; paulodiniz@uepb.edu.br

Dentre as diversas fontes de biomassa já disponíveis, os óleos vegetais respondem por mais de 80% da produção mundial de biodiesel e têm sido amplamente utilizados em programas de energia renovável devido às suas inúmeras vantagens intrínsecas. Os principais métodos para a produção de biodiesel incluem microemulsões, craqueamento térmico e transesterificação, sendo este último o mais amplamente utilizado. A transesterificação é o processo de transformação de um éster carboxílico em outro, através da troca do grupo RO⁻ presente no éster original por outro grupo semelhante proveniente de um álcool na presença de um catalisador ou condições supercríticas para dar origem à glicerina e a monoalquil-ésteres (biodiesel). Neste sentido, somente álcoois simples de cadeia curta, como metanol e etanol, têm sido usados na transesterificação. O metanol é mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade). Contudo, vale a pena ressaltar que o etanol está se tornando popularmente difundido por ser de fonte renovável e não é tóxico, ao contrário do metanol [1,2]. Assim, este trabalho objetivou o desenvolvimento de uma metodologia analítica para a classificação de misturas biodiesel/diesel (B7) através de sua rota de síntese (metílico e etílico) emprego de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e técnicas de reconhecimento de padrões supervisionadas (SIMCA, *Soft Independent Modeling of Class Analogy*); PLS-DA, *Partial Least Squares Discriminant Analysis*), e SPA-LDA, *Successive Projections Algorithm – Linear Discriminant Analysis*, LDA) [3]. Foram utilizadas 180 amostras de misturas B7, sendo 60 amostras com apenas o álcool metílico, 60 apenas álcool etílico e 60 contendo misturas de ambos os álcoois. Na construção dos modelos quimiométricos as amostras de cada uma das classes de mistura B7 foram divididas em conjuntos treinamento (135; 75%) e teste (45; 25%) utilizando o algoritmo Kernard-Stone (KS). O algoritmo KS foi aplicado separadamente para cada classe. Os espectros foram obtidos na faixa de 900 a 2300 nm. Os dados foram pré-processados com 1ª derivada de Savitzky-Golay, empregando um polinômio de 2ª ordem e janela de 21 pontos. Modelos de classificação SIMCA, PLS-DA e SPA-LDA foram então construídos com validão cruzada. Dentre os três classificadores estudados, o modelo PLS-DA apresentou o melhor resultado em termos das figuras de mérito avaliadas: 100% de classificação correta (precisão), 100% de sensibilidade e 100% de especificidade para cada parâmetro na classe de interesse. Portanto, verifica-se que a utilização de PLS-DA acoplada com espectroscopia NIR apresenta-se como uma alternativa viável para o controle de qualidade de biodiesel em termos de seus álcoois empregados na síntese e está de acordo com os princípios da Química Verde.

Referencias

- [1] Takase, M. (2015) *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 43, 495–520.
 [2] Amais, R.S. (2015). *Analytical Methods*, DOI: 10.1039/C5AY00530B.
 [3] Costa, G.B. (2015). *Talanta*, 139, 50–55.





Sección Separaciones Analíticas

Comparación de la actividad de resinas de intercambio de distinta funcionalidad frente a los aniones nitrato

*Carrea, J.M.; Mirensky, N.**

Universidad J.F.Kennedy. Departamento de Química. Carlos Calvo 3660

Informes procedentes de la OMS y OPS[1,2]establecen que dada la peligrosidad para la salud, el contenido de nitratos en el agua potable no debe superar los 45 mg/L. En muchos partidos del Conurbano Bonaerense, esta cantidad es altamente superada.[3]Las concentraciones de nitratos en aguas superficiales dependen de las condiciones geoquímicas, procedimientos de evacuación de desechos de animales y seres humanos y el grado de utilización local de fertilizantes. La contaminación de las aguas subterráneas proviene de la infiltración con arrastre de los fertilizantes nitrogenados.

La ingesta excesiva de nitratos es causante de enfermedades como la cianosis, siendo los lactantes la población de más alto riesgo.

El estudio evaluó la eficiencia de separación de nitratos del agua utilizando resinas de intercambio aniónicas fuertes con distintos grupos funcionales o tamaño del poro (trimetilalquil amonio, trimetilalquil amonio macroporosa y dimetil-hidroxietilamonio) para definir su influencia sobre la selectividad.[4, 5] Para ello se evaluaron las capacidades de intercambio (CI) para cada resina.

Se percolaron soluciones de concentración conocida en nitratos variando la concentración de sulfatos, pH y temperatura para determinar las condiciones óptimas.

Para la cuantificación de aniones nitrato se utilizó un método espectrofotométrico. [6]

La mayor estabilidad y capacidad de intercambio se obtuvo con la resina trimetilalquil amonioheterodispersamicroporo.[7]

La selectividad de la resina se mantuvo estable a los distintos valores de pH y temperatura.Obteniéndose valores similares de capacidad de intercambio (CI). La selectividad por los aniones nitrato no se vio afectada por los aniones sulfato.

A menor tamaño de partícula y del grupo funcional mayor es la selectividad de la resina en el primer caso al incrementarse la superficie de contacto esférica y en el segundo debido al impedimento estérico.

Referencias

- [1] W.H.O. 1985. Health Hazard from nitrates in drinking water. Reporto n W.H.O. meeting of Copenhagen.
- [2] O.P.S., Criterios de salud ambiental 5. Nitratos, nitritos y compuestos de N – nitroso. Washington, DC, 1980. Publicación Científica 394.
- [3] Leanza L., Parente J., Varanese C., Echeverría P. 2005 “Presencia de nitratos en el agua subterránea del norte bonaerense”. Avances en Energía Renovables y Medio Ambiente. Vol 9.
- [4] Berbar Y., Amara M.,Kerdjoudj H 2008. “Anion Exchange resin in applied to a separation between nitrate and chloride ions in the presence of aqueous soluble polyelectrolyte”.
- [5] Malika C., Kenza A. , Yasmine A., Abdeltif A. 2010 “Removal of nitrate from drinking water by adsorption using ion exchange resin” Desalination and Water Treatment.
- [6] Severiche Sierra C. , Barreto Martinez P. 2013 “Comparación analítica de los métodos ultravioleta selectivo y test spectroquant 1.14773.0001 en la determinación del ión nitrato en aguas tratadas”.
- [7] Chabani M., Amrane A. , Bensmaili A. 2006 “Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin”. Chemical Engineering Journal. Vol. 125, Issue 2.

Alternativa CLAE para cuantificar Ácido Valproico en muestras sintéticas y reales. Derivatización pre-columna y optimización mediante diseño experimental

Temporetti, I. A.; Etcheves, C.; Maggio, R. M.*; Kaufman, T. S.

Instituto de Química Rosario (IQUIR, CONICET-UNR) y Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531 (S2002LRK), Rosario, Argentina.

*e-mail: maggio@iquir-conicet.gov.ar

El Ácido Valproico (AV) es un antiepiléptico clásico de segunda generación [1]. Su estrecho margen terapéutico y farmacocinética variable demandan el monitoreo terapéutico del fármaco. La determinación de AV es dificultosa debido a su carencia de cromóforos [2]. En este trabajo, se propone desarrollar una determinación de AV en suero mediante CLAE utilizando derivatización pre-columna con bromuro de 4-nitrofenacilo (BNF), y usando ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) como estándar interno (EI), por tener similitud estructural con AV y reactividad química análoga.

En una primera instancia se sintetizaron los derivados AV-BNF y CHC-BNF con el fin de obtener muestras de referencia y verificar la factibilidad de la derivatización. La caracterización estructural de éstos se llevó a cabo utilizando metodologías espectroscópicas (UV, IR, RMN). Se usó CLAE para determinar los tiempos de retención (t_r) de los compuestos.

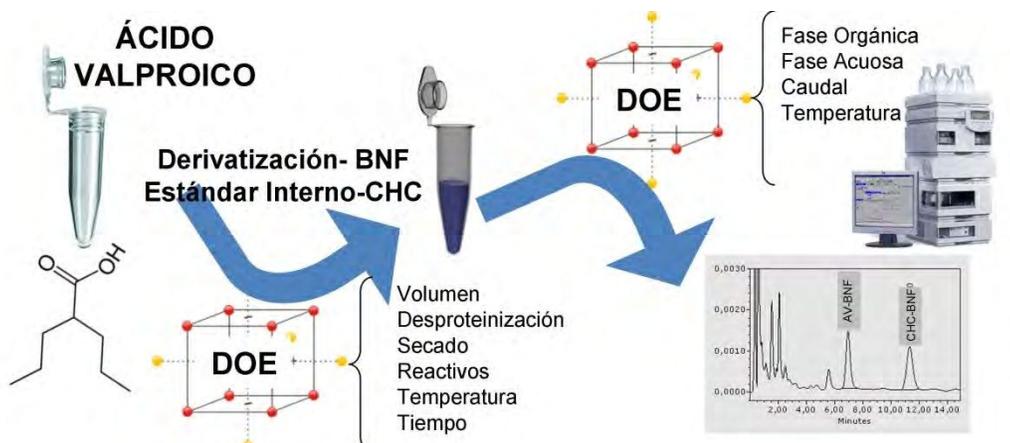
Se realizó un diseño de experimentos (DOE) con el objeto minimizar t_{rAV} y maximizar la resolución AV-BNF/CHC-BNF, ajustando la composición de la fase móvil. Una vez establecido el procedimiento CLAE [Columna Luna C8, fase móvil (H₂O:MeOH:ACN; 29:69:2, v/v/v), caudal 1,2 ml/min, t_{rAV} 10,2 min y t_{rCHC} 4,6 min], se procedió a optimizar la derivatización con muestras sintéticas y reales. Se realizó un DOE del procedimiento completo de derivatización, para optimizar las señales del analito y del estándar interno en los cromatogramas. Los valores óptimos para los factores evaluados fueron en:

- Etapa 1: 200 µl de muestra; EI en desproteinizante (CHC 50,4 ppm en 200 µl ACN), desecante (NaSO₄, 200 mg), y centrifugación (10 min, 3000 rpm);
- Etapa 2: Sobrenadante de Etapa 1 (100 µl), BNF (50 µl, 876 ppm), TEA (50 µl, 2350 ppm), incubación (2 h, 60°C) y centrifugación (10 min, 3000 rpm).

Se realizó una validación global de la metodología, evaluando exactitud, precisión, linealidad, robustez y selectividad (contra posible medicación concomitante).

Referencias

- [1] Goodman and Gilman's, The Pharmacological Basis of Therapeutics, Tenth Edition. McGraw-Hill, Nueva York, 2001.
- [2] Pha T. T. T., Réjane H. H. S., Krähenbühl M. S., Hausera P. C. (2012) *J. Chrom. B* 907, 74–78.



Identificación y cuantificación de derivados del petróleo. Compuestos nitrogenados en cortes

**López, V.; Epele, M.*

Y-TEC, Baradero s/n, Ensenada, Buenos Aires (1925)

*e-mail: veronica.lopez@ypftecnologia.com

El envenenamiento de catalizadores por compuestos nitrogenados presentes en los cortes derivados del petróleo, ocurre con frecuencia generando pérdidas económicas para la compañía. El método de control que se utiliza para evitar estos problemas es la determinación del contenido total de nitrógeno, pero esta información resulta insuficiente para prevenir el envenenamiento. Esto se debe a que no todos los compuestos nitrogenados, sino aquellos que poseen cierta reactividad y concentración, son los que afectan la actividad catalítica. Por ende, para poder comprender, mejorar y optimizar los procesos catalíticos de las refinerías es necesario conocer cuáles son los compuestos nitrogenados presentes en las corrientes de carga a los diferentes procesos y en qué concentración se encuentra cada uno de ellos.

Las especies nitrogenadas se encuentran en muy baja proporción en relación al resto de los hidrocarburos que están presentes en los cortes destilados del petróleo. Por esta razón fue necesario recurrir al uso combinado de tres técnicas cromatográficas: cromatografía preparativa en columna, cromatografía gaseosa acoplada a un detector de masas (GC-MSD) y cromatografía gaseosa acoplada a un detector de quimioluminiscencia de nitrógeno (GC-NCD)¹, para identificar las especies de interés.

Por último, la cuantificación de los compuestos nitrogenados se realizó combinando el resultado del contenido de nitrógeno total, determinado por medio de la norma ASTM D 5762-122, con la señal obtenida por medio de GC-NCD.

Esta herramienta tiene un gran impacto económico generado por: mejora en la operación de las unidades, la prevención de la contaminación de catalizadores y la reducción del impacto ambiental.

Referencias

- [1] Birbal, C, "Selective detection of sulfur and nitrogen compounds in low boiling petroleum stream by gas chromatography" en "Analytical advanced for hydrocarbon research" Editor Chang Samuel Hsu, p 57-71.
- [2] ASTM 5762-12. Standard Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by Boat-Inlet Chemiluminescence.

Composición química de la oleorresina de las bayas del Aguaribay (*Schinus molle* Linn)

Caballero, G¹; Padin, E^{1*}; Pollio, M²

1. Universidad Nacional de Quilmes, Roque Sáenz Peña 352 (1876), Bernal, Provincia de Buenos Aires, Argentina y Universidad Nacional Arturo Jauretche, Av. Calchaquí 6200 (1888), Florencio Varela, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

2. Universidad Nacional de Quilmes, Roque Sáenz Peña 352 (1876), Bernal, Provincia de Buenos Aires, Argentina

* e-mail: emilsepadin@gmail.com

Las bayas del Aguaribay producen una oleorresina que posee propiedades antibacterianas las cuales son responsables de la contaminación de alimentos [1]. Otros autores encontraron actividad antimicrobiana en el aceite esencial de las bayas, y demostraron que esta actividad se debía principalmente a cuatro monoterpenos y un sesquiterpeno presentes en el aceite [2]. Este trabajo continúa el estudio de las propiedades antibacterianas de la oleorresina del Aguaribay, estableciendo la composición química de la oleorresina mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa.

La muestra se analizó con un cromatógrafo de gases–espectrómetro de masa de cuadrupolo QP5000–GC17A equipado con un inyector “split-splitless” y una columna de sílica fundida Ultra 2 (5% fenil-metilpolisiloxano, 25m x 0,20mm d.i.; 0,25 µm de espesor de film). Las condiciones de cromatografía de gases fueron: calentamiento programado de 60°C a 290°C a 3°C/min, y luego 5 min a 290°C; inyector a 250°C; helio como gas de transporte a 0,95 ml/min; inyección de 1 µl de muestra en modo “split” (10:1); interfaz mantenida a 280°C. Condiciones de espectrometría de masa: energía de ionización 70eV; temperatura de la fuente de ionización 250°C; velocidad de barrido 2 espectros por segundo; rango de masas: 40–700u. La muestra se diluyó 1:100 en diclorometano.

La oleorresina se compone de casi un 40% de hidrocarburos monoterpénicos y sesquiterpénicos, 34% de alcoholes sesquiterpénicos y compuestos relacionados (óxido de cariofileno y acetato de guaiol) y 17% de otros compuestos tales como ácidos palmítico y oleico libres o como ésteres etílicos (artefactos del procedimiento de extracción), 1-octadecanol, octadecanal y (Z)-9–octadecenal. Los compuestos individuales principales son el acetato de guaiol (11,96%), δ-cadineno(8,64%) y γ-cariofileno(7,12%). Algunos compuestos presentes en la oleorresina no pudieron ser completamente identificados, pero muestran espectros de masas e índices de retención similares a los de alcoholes sesquiterpénicos. Este grupo suman un 7.83% de la composición total de oleorresina.

Referencias

- [1] Padín, E., *et al.* (2007) *J. Food Tech.*, 5, 5-8.
- [2] Pérez-López, A. *et al.* (2011). *J. Essent. Oil Res.*, 23, 25-28.

Desarrollo y aplicación de una metodología para determinar malondialdehído como biomarcador del estrés oxidativo en plasma caprino por HPLC-DAD

Yonny, M.E.^{1*}; García, E.M.¹; Lopez, A.²; Arroquy, J.I.²; Nazareno, M.A.¹

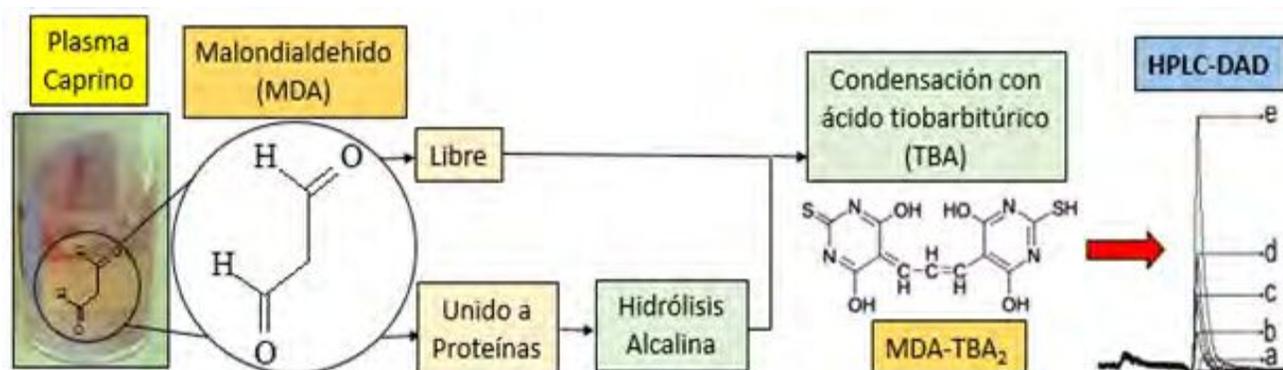
1. Centro de Investigaciones y Transferencia Santiago del Estero (CITSE)-CONICET-Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), RN 9, Km 1125, Villa El Zanjón, Santiago del Estero, Argentina.
2. INTA EEA Santiago del Estero, RN 9, Km 1108, La Abrita, Dpto Silípica, Santiago del Estero, Argentina

*e-mail: melisayonny@hotmail.com

Durante la cría intensiva de ganado, los animales son expuestos a condiciones estresantes (confinamiento, competencia, temperaturas extremas, patógenos) [1]; generando un incremento de especies reactivas de oxígeno, que atacan a lípidos insaturados de membranas celulares, induciendo su oxidación. El malondialdehído (MDA) es un producto de oxidación avanzada, y un reconocido biomarcador del estrés oxidativo. Dicho estrés aumenta la incidencia de enfermedades degenerativas y disminuye la productividad [2]. La suplementación de la dieta de los animales con antioxidantes disminuye el estrés oxidativo [3]. Los objetivos de este trabajo fueron desarrollar una metodología para determinar MDA en plasma caprino utilizando HPLC-DAD y aplicarla en un experimento de alimentación animal. El nivel de MDA se determinó por condensación con ácido tiobarbitúrico (TBA); discriminando MDA libre (MDAL), cuantificado directamente y MDA unido a proteínas (MDAUP), liberado mediante hidrólisis alcalina [4]. Se trabajó con una columna C₁₈, a 40°C, elución en gradiente y flujo de 1 mL/min. El complejo MDA-TBA₂ eluye a 6,2 min en 15 min de corrida. Los límites de detección y cuantificación para MDA fueron 0,034 μM y 0,086 μM, respectivamente. El rango lineal fue 0,086-9,1 μM (R²=0,9998). La exactitud fue 100,5% para MDAL y 102,4% para MDAUP. La precisión intra e inter día fue 3,7 y 3,9%, para MDAL; y 3,8 y 4,1%, para MDAUP. Se cuantificó el nivel de MDA en plasma de 19 cabrillas criollas (*Capra hircus*) distribuidas al azar en grupos y alimentadas con tres dietas isoproteicas e isoenergéticas: control, y suplementadas con Tusca y Jarilla (12,5% de inclusión en base seca) como fuentes de polifenoles. Se encontraron diferencias estadísticas en el nivel de MDA en función de la dieta, evidenciándose un efecto protector de la suplementación. La metodología propuesta resultó selectiva, sensible, reproducible, y aplicable para evaluar MDA en plasma caprino como biomarcador del estrés oxidativo del animal.

Referencias

- [1] Celi, P y Chauhan, S (2013). *Proceedings of the 4th International Conference of Sustainable Animal Agriculture for Developing Countries*, 4, 95-110.
- [2] Yang, T, Sun, Z y Li, X (2013). *Chinese Journal Animal Nutrition*, 25, 705-714.
- [3] Catoni, C, Peters, A, Martin Schaefer, H (2008) *Animal Behavior* 76, 1107-1119.
- [4] Grotto, D, Santa Maria, L y Garcia, S (2007). *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 43, 619-624.



Especiación de arsénico en agua mediante cromatografía iónica

Triszcz, J M^{}; Cuelle, D S; Vuolo, J C*

Agua y Saneamientos Argentinos Sociedad Anónima (AySA S.A.). Planta Gral. San Martín, Av. Pres. Figueroa Alcorta 6081. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: Juan_m_Triszcz@aysa.com.ar

El arsénico (As) puede presentarse en diferentes abastos de agua asociado a compuestos orgánicos e inorgánicos, que dependiendo de su concentración total, puede comportarse como un elemento nocivo para el hombre [1]. Las especies predominantes bajo la forma de oxianion son el arsenito y arseniato, siendo más citotóxico el As(III) [1]. Actualmente, la OMS sugiere un valor guía permisible en agua de 10 $\mu\text{g As-total l}^{-1}$ [2] sin especificar su estado de oxidación.

El método propuesto fue diseñado con la finalidad de resolver específica y selectivamente, en un tiempo de 9 minutos y en condición isocrática, la presencia y concentración del ión arseniato. Para ello fue empleado un cromatógrafo iónico con supresión catiónica y detección conductimétrica. Cabe destacar que, mediante las condiciones de corrida se separan las especies de As(III) de As(V) ($\text{pH}>12$), pero al emplear supresión química (para disminuir la señal de fondo y aumentar la sensibilidad del método) se modifica la condición ácido-base del medio ($\text{pH}<8$) generándose la especie neutra de As(III) y especies cargadas de As(V) quienes pueden ser detectadas por conductividad. El límite de detección y cuantificación fue de 5 y 20 $\mu\text{g As(V) l}^{-1}$, respectivamente. El rango de trabajo adoptado comprendió de 20 a 200 $\mu\text{g As(V) l}^{-1}$. Ensayos adicionales fueron realizados para evaluar la exactitud, precisión y repetibilidad en distintos niveles.

Mediante la oxidación instantánea de As(III) a As(V), empleando H_2O_2 a temperatura ambiente, se obtuvo la concentración de As(V)-total. Por medio de la diferencia algebraica entre el As(V)-total obtenido y el As(V) de la muestra sin tratar fue determinada la concentración de As(III). El método de oxidación propuesto fue puesto a prueba empleando un sistema binario sintético de As(III)/As(V) y sobre matrices naturales fortificadas con As(III) donde se obtuvieron recuperaciones entre el 98-104%.

Cabe señalar que en la actualidad existen diferentes metodologías analíticas para determinar As, donde alguna de ellas altamente costosas y sofisticadas, solo reportan As-total. El presente trabajo muestra un método alternativo de bajo costo, mínimo volumen de muestra (10 μl) y corto tiempo de análisis con la capacidad de discriminar la concentración de As(III) y As(V).

Referencias

- [1] Litter, M.I.; Armienta, M.A.; Farías, S.S. *IBEROARSEN – Metodologías Analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. (2009) CYTED.
- [2] WHO. Guidelines for drinking-water quality. Third Ed. Vol. 1. Geneva 2004, p. 306.

Sólidos híbridos orgánico-inorgánicos impregnados en espuma de poliuretano: una nueva alternativa de empaquetado de minicolumnas para sistemas en flujo con extracción en fase sólida.

*Putrino, D.; Morzan, E.; Tudino, M. **

Laboratorio de Análisis de Trazas. INQUIMAE, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: tudino@qi.fcen.uba.ar

Durante los últimos años, los materiales basados en sílica se han utilizado ampliamente en sistemas en flujo con extracción en fase sólida (SPE) para la preconcentración de diversos analitos a nivel de vestigios. El material de empaquetado debe cumplir con requisitos imprescindibles para alcanzar un buen desempeño: i) no presentar resistencia al libre movimiento de los fluidos, ii) no “sangrar”, iii) mostrar alta capacidad de retención del analito aún en las condiciones de baja carga que imponen las minicolumnas utilizadas en SPE, iv) permitir la liberación cuantitativa del analito con volúmenes pequeños de un eluyente *ad hoc*. Los procesos de adsorción eficientes requieren el empleo de partículas de tamaño tal, que conspiran con la ausencia de obturación y/o de sangrado. Por tal motivo, el soporte utilizado para el empaquetado de la minicolumna adquiere la misma relevancia que el propio sólido de preconcentración.

En este trabajo se ha estudiado a modo de prueba, la extracción en flujo de Cd(II) a pH neutro utilizando una minicolumna rellena con partículas de sílice funcionalizada en laboratorio con aminopropilos, e impregnadas en un soporte de espuma de poliuretano. La determinación de Cd(II) se ha realizado por absorción atómica con horno de grafito (GFAAS) previa elución del analito con ácido clorhídrico a pH ácido. Los resultados han mostrado que este tipo de empaquetado permite un excelente desempeño del sistema permitiendo aumentar el volumen de carga de muestra sin restricciones al movimiento del fluido ni sangrado, a la vez que aumenta la vida útil de la columna.

Se mostrarán los principales hallazgos y se discutirán las ventajas y desventajas de la propuesta en términos comparativos con otros tipos de relleno descriptos en la literatura.

Desarrollo de un método para la determinación de octadecilamina por HPLC

*Bosco Ackerman, B.; Espinosa, M.; Babay, P.**

Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 1499, San Martín, Pcia. de Buenos Aires

*e-mail: babay@cnea.gov.ar

La octadecilamina (ODA) es un aditivo comercializado como emulsión que se coloca en el circuito secundario en centrales térmicas. Su funcionamiento está basado en la capacidad de la misma de adsorberse sobre superficies y formar un film que actúa como un escudo que limita el acceso de agua y otras especies hidratadas al metal o al óxido pasivante del mismo. De esta forma se disminuye la tasa de corrosión por inhibición de transferencia de masa entre la superficie y la solución [1].

En este trabajo se empleó LC-MS para conocer el contenido de una emulsión comercial de ODA, cuya composición no estaba bien informada. Se utilizó una columna C-18 y una fase móvil metanol/acetato de amonio. Se encontró que la misma estaba compuesta por octadecilamina (m/z ODA+H⁺ 270) y hexadecilamina (m/z HEA+H⁺ 242) en concentraciones comparables.

Basado en el procedimiento presentado en [2] se desarrolló un método para la cuantificación de ODA por HPLC-UV-Vis (con detectores de longitud de onda fija y de arreglo de diodos) y HPLC-Fluorescencia. El compuesto de interés no presenta absorbancia en el UV-visible, pero al reaccionar con una solución de 4-cloro-7-nitrobenzofurazan (Cl-NBD) en acetonitrilo (ACN) durante 1 hora a 70°C, se obtiene un producto (ODA-NBD) con absorbancia máxima a 470 nm y emisión a 536 nm. El remanente del reactivo derivatizante y la ODA-NBD se pueden separar por HPLC con una columna de C-18 y una fase móvil ACN/buffer acetato (pH 4,5). Tanto para UV-Vis como para Fluorescencia se obtuvieron curvas de calibración lineales para el derivado. En el primer caso se obtuvo un límite de detección de 50 ppb, mientras que en el segundo se obtuvo un límite de detección de 20 ppb.

El método desarrollado se aplicó para la determinación de ODA en la emulsión comercial. Se pudo observar además la formación del derivado de la hexadecilamina, que diolugar un pico cromatográfico de área comparable a la ODA.

Referencias

- [1] Ramminger, U (2012). *Revue Generale Nucleaire*, 6, 68-73
- [2] Hao, F (2004). *Journal of Chromatography A*, 1055, 77-85

Desarrollo de una metodología de análisis multianalito para el monitoreo de la droga antichagásica benznidazol y sus metabolitos en muestras de sangre mediante UPLC-MS/MS

Martinez, N. ^{1*}; Marson, M.E. ²; García-Bournissen, F. ³; Altcheh, J. ³; Raba, J. ¹; Cerutti, S. ¹

1. Instituto de Química de San Luis (CCT-San Luis). Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis. San Luis, Argentina.
2. Área de Toxicología, Departamento de Ciencias Biológicas. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. Buenos Aires, Argentina.
3. Servicio de Parasitología-Chagas. Hospital de Niños Ricardo Gutiérrez. CABA, Argentina.

*e-mail: noeliamartinez2403@gmail.com

El Mal de Chagas es una enfermedad parasitaria endémica de importancia primaria para nuestra región [1]. Para su tratamiento, los únicos fármacos que se utilizan son benznidazol (BNZ) y nifurtimox [2]. Sin embargo, existen escasos protocolos estandarizados y/o validados para determinar niveles de los antichagásicos en sangre y no se han informado metodologías para cuantificar sus metabolitos. En el caso de BNZ, se han reportado hasta el momento los metabolitos aminobenznidazol (NBNZ) y N-bencilacetamida (BAA) [3]. Resulta entonces de gran importancia el desarrollo de metodologías analíticas para el monitoreo simultáneo de BNZ, NBNZ y BAA en muestras biológicas. La gota de sangre seca sobre papel de filtro como método de muestreo para el bioanálisis cuantitativo permite la reducción del volumen de muestra, simplificando su recolección, procesamiento y envío, así como los costos de almacenamiento.

El presente trabajo propone una metodología novedosa basada en la extracción de BZN, BAA y NBNZ con H₂O:MeOH (70:30) en muestras de sangre seca, depositadas sobre papel de filtro, previo a su inyección al sistema cromatográfico de alta resolución (UPLC) y detección/cuantificación por espectrometría de masa en tándem (MS/MS). La separación cromatográfica se realizó en una columna C₁₈, empleando elución en gradiente, con los siguientes tiempos de retención de 3,68, 3,58 y 3,62 minutos para BZN, BAA y NBNZ; respectivamente. Se evaluó el efecto de la matriz biológica sobre la ionización de los analitos y no se observó influencia de la señal. La metodología fue validada a través de estudios de recuperación. Fueron obtenidos límites de detección de unos pocos µg L⁻¹. La metodología propuesta aporta una herramienta sensible, selectiva, sencilla y confiable para la detección cuantitativa de BZN y sus metabolitos en muestras de sangre que, aplicada de manera sistemática en muestras de pacientes, generaría información valiosa para un tratamiento racional de la enfermedad.

Referencias

- [1] WHO Expert Committee on the Control of Chagas Disease & World Health Organization, 2005. World Health Organization, Geneva.
- [2] Garcia-Bournissen F., Altcheh J., Giglio N., Mastrantonio G., Della Vedova C.O., Koren G. (2009). Paediatr. Drugs, 11, 33-37.
- [3] Marson M.E., Altcheh J., Moscatelli G., Moroni S., García-Bournissen F., Mastrantonio G.E. (2014). Europ. J Drug Metab. & Pharmacokinet., DOI: 10.1007/s13318-014-0195-8



Estudio del coeficiente de partición de esteres y su aplicación en la industria petrolera

Esteves, P*¹; Fernández Band, B²; Crapiste, G³; Browne, T¹;
Somaruga, C¹; de la Fuente, V¹.

1. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400. (8300) Neuquén, Argentina.
2. INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253. (8000) Bahía Blanca, Argentina.
3. PLAPIQUI, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253. (8000) Bahía Blanca, Argentina.

*e-mail: estevespaolanatalia@yahoo.com.ar

En la industria petrolera [1] se utilizan trazadores químicos particionables para la determinación “in situ” de la saturación residual de petróleo de un reservorio, la que representa el límite productivo asociado a la recuperación secundaria. En estos ensayos [2] se incorpora una solución acuosa de un trazador hidrolizable junto con otro trazador no particionable de referencia en la zona del reservorio que se desea evaluar. Para ello es necesario conocer el coeficiente de partición K [3] de cada trazador entre las dos fases, una acuosa y otra orgánica, el que depende de la temperatura, la presión, la fase orgánica y la salinidad del agua.

La concentración de los trazadores en la fase acuosa salina se determinó por headspace acoplado a un cromatógrafo gaseoso con un detector de ionización de llama (HS/GC/FID) y en la fase orgánica se calculó por diferencia. Se utilizó el sistema octanol/agua destilada como referencia [7] para verificar el funcionamiento de los dos dispositivos experimentales.

Por ambos métodos [8] se obtuvo un K promedio de 1,6 para el formiato de etilo en el sistema octanol/agua [9]. Se determinaron los coeficientes [10] en los sistemas gasoil o petróleo - agua destilada o agua con una salinidad de 10.000 ppm de NaCl, dentro del rango de temperaturas que va de 20 a 65°C y a presión atmosférica o a alta presión (750-850 psi). Los valores obtenidos se encuentran en el rango 1,7-3,2 y aumentan con la presión, la temperatura y la salinidad del agua [11].

Referencias

- [1] Zemel, B. *Tracers in the Oil Field*. 1994, Elsevier Ltd. New York, USA, Chapter 5. 571pp.
- [2] Deans, H.A. and Carlisle, C.T., (2007). *The single-well chemical tracer test – A method for measuring Reservoir fluid saturations in situ*, *Petroleum Engineering Handbook*, Larry W. Lake, Editor, SPE, Volumen V, *Reservoir Engineering and Petrophysics*, pp 615-649.
- [3] Leo, A., Hansch, C., and Elkins, D.; (1971). *Partition Coefficients and Their Uses*, *Chem. Rev.* 71, 525.
- [4] Deans, and Carlisle, (2007). *Reservoir Engineering and Petrophysics*, SPE, volumen V, pp 615-649.
- [5] Nabil Chavez-Majluf, (2012). *Effect of neutral salts and temperature on the partitioning coefficient of ethyl formate used for enhanced oil recovery assessment*, SPE 154336, pp 14-18.
- [6] Deans H.A. and Majoros S.; *The Single-Well Chemical Tracer Method for measuring residual oil saturation*. 1980, DOE/BC/20006-18 Fossil Energy.
- [7] OECD *Guideline for testing of chemicals*. Vol. 117, 1989, <http://www.oecd.org>.
- [8] Berthod, A., (2004). *Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods*, *Journal of Chromatography A*, 1037, pp 3-14.
- [9] Sangster, J., (1997) *Octanol-Water Partition Coefficients, Fundamentals and Physical Chemistry*, Vol 18, N°3, pp 1111-1226.
- [10] Jerauld, G.R. (2010). *Interpreting single well chemical tracer tests*, *Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa, Oklahoma, USA*, SPE 129724, pp 24-28.
- [11] Knaepen, W.A.I. *Experimental Aspects of Partitioning Tracer Test for Residual Oil Saturation Determination With FIA-Based Laboratory Equipment*. 1990, SPE Reservoir Engineering.

Determinación de compuestos fenólicos en extractos de orujo mediante la utilización de columnas cromatográficas core-shell

Fontana, A R* ; Antonioli, A; D'Amario, A; Bottini, R

Laboratorio de Bioquímica Vegetal, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-Universidad Nacional de Cuyo, Almirante Brown 500, M5528AHB Chacras de Coria, Mendoza, Argentina.

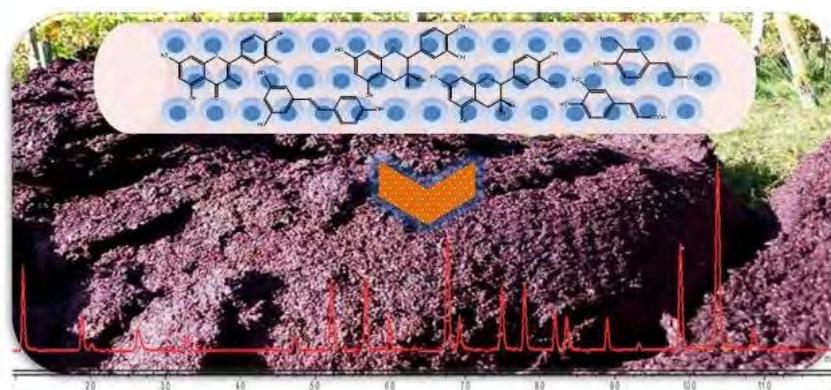
*e-mail: afontana@mendoza-conicet.gob.ar

Los compuestos fenólicos (CPs) presentes en subproductos de vinificación como el orujo despiertan gran interés por la posibilidad de extraerlos y utilizarlos en aplicaciones tecnológicas. La caracterización de las muestras de orujo podría brindar información valiosa para incrementar el valor de este producto. Teniendo en cuenta la heterogeneidad química de los CPs presentes en los extractos, es importante desarrollar nuevos métodos cromatográficos que permitan una separación eficiente y selectiva en tiempos cortos de corrida.

Las partículas “core-shell” corresponden a un nuevo tipo de fase estacionaria para cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) que permite mejorar las eficiencias y velocidad de separación. Estas partículas presentan una capa porosa homogénea y resistente rodeando un núcleo sólido de sílica. Debido a que la partícula no es completamente porosa, el tiempo de difusión de los analitos en la columna es menor, permitiendo una transferencia de masa más rápida, que se traduce en picos más angostos y altos.

El objetivo del trabajo fue desarrollar y validar un método HPLC rápido, simple y económico, utilizando una columna core-shell acoplada a un detector de longitud de onda múltiple para la determinación simultánea de 20 CPs representativos de diferentes familias químicas en extractos de orujo.

La separación de los compuestos fue realizada en menos de 12 min utilizando una columna Kinetex C₁₈ (3.0 mm x 100 mm, 2.6 µm) con un gradiente de agua (0.1 % ácido fórmico) y acetonitrilo, temperatura de 35 °C y flujo 0.8 mL min⁻¹. La máxima presión alcanzada fue 327 bar, permitiendo el uso del método desarrollado en sistemas HPLC convencionales. La aplicabilidad del método fue demostrada mediante la determinación de CPs en extractos de orujo de diferentes variedades de uvas tintas y blancas cultivadas en Mendoza.



Determinación de ftalatos en vinos comerciales mediante cromatografía líquida/espectrometría de masas (UHPLC-MS) y calibración multivariada

Pisano, P.L.¹; Silva, M.F.² y Olivieri, A.C.^{1}*

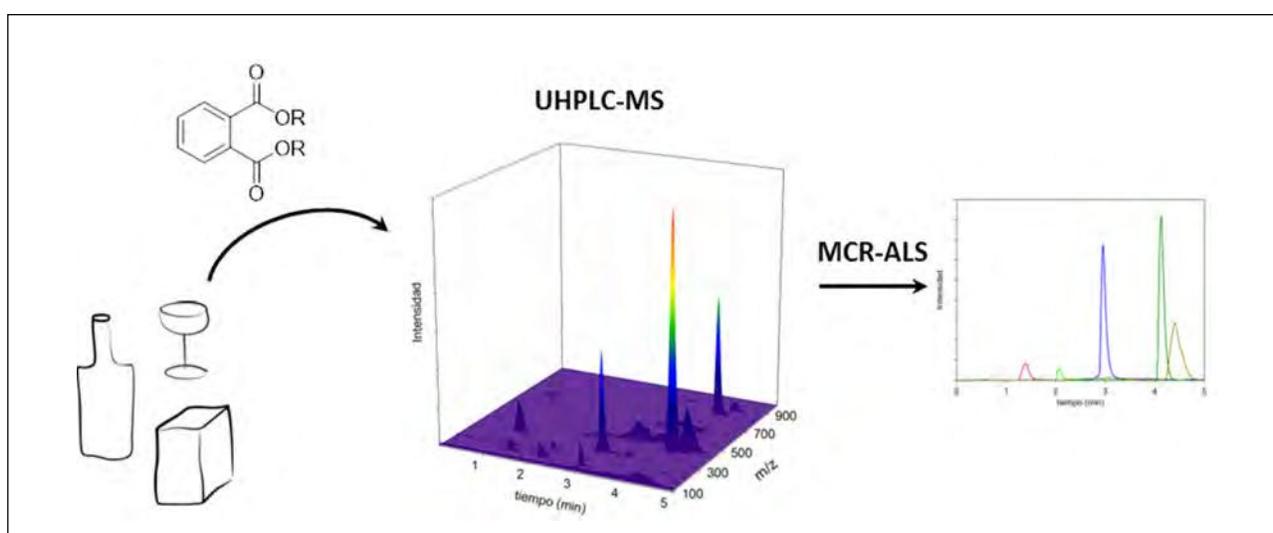
1. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Suipacha 531, Rosario, S2002LRK, Argentina.
2. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET), Alte. Brown 500, Chacras de Coria, 5505, Mendoza, Argentina.

*e-mail: olivieri@iquir-conicet.gov.ar (Olivieri, A.C.)

Los ftalatos o ésteres de ácido ftálico son compuestos ampliamente utilizados en la fabricación de plásticos como modeladores de las propiedades físico-químicas que poseen estos polímeros sintéticos. La disgregación de los ftalatos del plástico de origen, en contacto con un alimento, produce su contaminación, con la potencial influencia negativa en la salud humana. En los vinos, la presencia de ftalatos puede deberse a: mangueras utilizadas para el riego de las uvas, cajones plásticos de recolección de uvas, cobertura de resinas epoxi de los piletones de fermentación y/o los envases plásticos para su comercialización tipo tetra brick. En este trabajo se desarrolló un método para el análisis del contenido de cinco ftalatos presentes en vinos: dimetilftalato (DMP), dietilftalato (DEP), dibutilftalato (DBP), bis(2-etilhexil) ftalato (DEHP) y diisonilftalato (DINP). Con ese fin, se utilizó una técnica de cromatografía líquida de ultra alta eficiencia acoplada a un espectrómetro de masas (UHPLC-MS), procesando los datos generados mediante resolución multivariada de curvas-cuadrados mínimos alternantes (MCR-ALS) para determinar la concentración de estos analitos en los vinos estudiados. Mediante el método cromatográfico se lograron resolver tres ftalatos (DMP, DEP y DBP), coeluyendo DEHP y DINP. La resolución quimiométrica permitió cuantificar los dos ftalatos que coeluyen y además, gracias a la llamada ventaja de segundo orden, se pudieron cuantificar todos los ftalatos en presencia de interferentes de la muestra, no modelados en la calibración. Entre las ventajas comparativas halladas con la técnica GC-MS de referencia utilizada actualmente [1], el método desarrollado no utiliza compuestos deuterados como estándares internos, logrando además reducir considerablemente los tiempos de análisis (de 30 min a 5 min). Los límites de detección estuvieron entre 0,020 - 0,050 µg/mL para DMP, DEP, DBP y DEHP y 0,090 µg/mL para DINP. Estos valores, si bien son mayores a los informados para la técnica de referencia, son en todos los casos inferiores a los límites máximos permitidos en vinos comerciales [2].

Referencias

- [1] Método OIV-MA-AS323-10. Organización Internacional de la Viña y el Vino. Año 2013.
- [2] Resol. Mercosur GMC N° 32/07. (DBP= 0,3 µg/mL, DEHP= 1,5 µg/mL y DINP= 9 µg/mL).



Desarrollo de un método analítico para la determinación de drogas antirretrovirales

Paradina, L; Brasca, R, Culzoni, MJ*

Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL, Ciudad Universitaria Pje. El Pozo (3000) Santa Fe – Argentina

*e-mail: lesly.paradina@gmail.com

El síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA), causado por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH), es una de las enfermedades más letales que existen en la actualidad, ocasionando cerca de 1.6 millones de muertes al año a nivel mundial [1,2]. El tratamiento más utilizado para combatir esta infección es la llamada terapia antirretroviral altamente activa que involucra la combinación de dos a cuatro drogas antirretrovirales [3]. Por lo tanto, se hace imprescindible la cuantificación de estas drogas por métodos de análisis confiables, que permitan determinar los compuestos de interés con alta selectividad, sensibilidad y rapidez [4,5].

En este trabajo se plantea el desarrollo de métodos cromatográficos y espectroscópicos basados en el uso de reacciones de derivatización que permitan generar productos capaces de ser detectados empleando la técnica de fluorescencia. En una etapa inicial se desarrollaron en forma experimental las reacciones de derivatización de cada analito utilizando el reactivo anhídrido *N*-metilisatoico y se analizaron diferentes medios, concentración de derivatizante y temperaturas de reacción. A partir de esta información se planteó el uso de cromatografía líquida de alta resolución y espectrofluorimetría (obtención de matrices de excitación-emisión) para la identificación y valoración de los fármacos en agua y matrices biológicas.

Referencias

- [1] Singh, A.V., Nath, L.K., Pani, N.R (2011). *J Pharm Anal*, 1:251–257
- [2] ONUSIDA (2013). JC2502/1/S
- [3] Krishna,M., Pilla,N., Kumar, J (2012). *Acta Pharm Sin B*, 2:472–480
- [4] Wardencki, W.,Curylo, J.,Namiesnik, J (2007). *Biochem Biophys Methods*. 70: 275–288
- [5] Farré, M., Pérez, S., Gonzalez, C.,Alpendurada, M:F., Barceló, B (2010). *Trends Anal Chem*. 29: 1347-1362

Efecto de la infección fúngica en la calidad proteica de harinas de trigo por Cromatografía Líquida de Alta Precisión

Ortega, L^{1*}; González, E¹; Salines, N²; Alberione, E²; Alconada, T¹

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI), CCT-La Plata, CONICET. Facultad de Ciencias Exactas. Calle 47 y 115 (B1900ASH) Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
2. Patología Vegetal del Cultivo de Trigo, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) Ruta 12, km 3 (2580) Marcos Juárez, Córdoba, Argentina.

*e-mail: maxi_ortega87@yahoo.com.ar

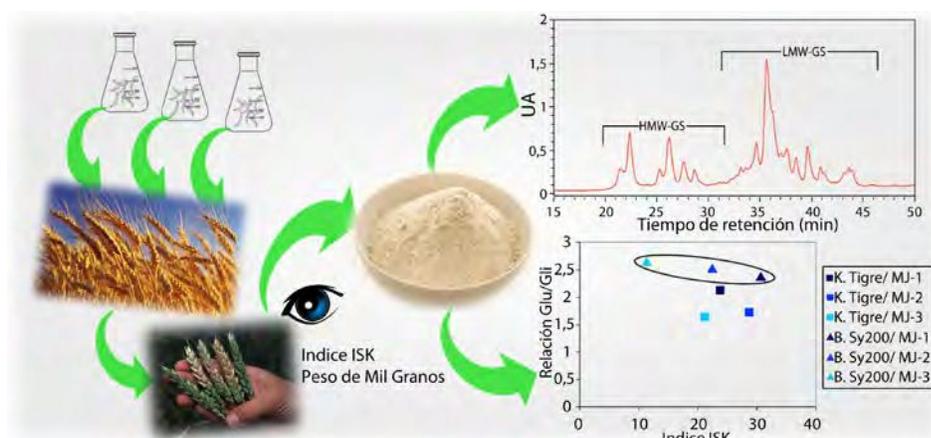
La calidad industrial de las harinas de trigo se encuentra en relación directa con la cantidad y tipo de proteínas que constituyen el gluten en los granos [1]. Si bien, la constitución proteica del gluten está determinada genéticamente, la misma se ve afectada por diversos factores ambientales, como ser la infección de la planta por hongos patógenos. Una de las enfermedades a nivel mundial que produce las mayores pérdidas económicas de los cultivos es la Fusariosis del Trigo, causada principalmente por *Fusarium graminearum*. La cromatografía líquida de alta precisión, resulta una técnica sensible y confiable en la determinación de los cambios proteicos de las fracciones del gluten en granos infectados, permitiendo la discriminación entre las harinas.

Dos cultivares diversos de trigo (Programa de Mejoramiento de Trigo del INTA Marcos Juárez) fueron inoculados en forma independiente con tres cepas de variable agresividad de *F. graminearum* (MJ-1, MJ-2, MJ-3). Se determinaron en los granos cosechados parámetros de agresividad y rendimiento: Índice ISK y Peso de Mil Granos, respectivamente. Se obtuvieron por molienda las harinas, y posteriormente se realizó una extracción proteica diferencial con el método de Osborne modificado. Las lecturas correspondientes a las fracciones de gluteninas y gliadinas (Glu y Gli) se realizaron con espectrofotómetro-UV [2]. La fracción correspondiente a las gluteninas se inyectó y analizó en un HPLC acoplado con un detector de arreglo de diodos (DAD)[3].

La relación Glu/Gli se correlacionó linealmente con el índice ISK para el genotipo de trigo Buck Sy 200, mientras que el genotipo Klein Tigre mostró un comportamiento errático, con valores menores al anterior. Los cambios proteicos observados en los perfiles cromatográficos entre ensayos, estuvieron en relación con el grado de agresividad de la cepa y el genotipo de trigo, especialmente en la fracción de gluteninas de alto peso molecular (HMW-GS).

Referencias

- [1] Wieser, H (2007). Chemistry of gluten proteins. *Food Microbiology*, 24, 115–119.
- [2] Hernández Espinosa, N; Posadas Romano, G; Cervantes López, F; González Santoyo, HI; Santacruz Varela, A; Benítez Riquelme, I; Peña Bautista, RJ (2013). Distribución de fracciones de proteína y su contribución a las características de calidad de trigo. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 36, 137-145.
- [3] Naeem, HA; Sapirstein, HD (2007). Ultra-fast separation of wheat glutenin subunits by reversed-phase HPLC using a superficially porous silica-based column. *Journal of Cereal Science*, 46, 157–168.



Perfil de ácidos grasos en pechuga de pollos

Ortiz, D.A.^{1*}; Pordomingo A.B.^{1, 2}; Cunzolo, S.A.^{3, 5}; Pighin, D.G.^{3, 5, 6}; Pordomingo, A.J.^{1, 4}

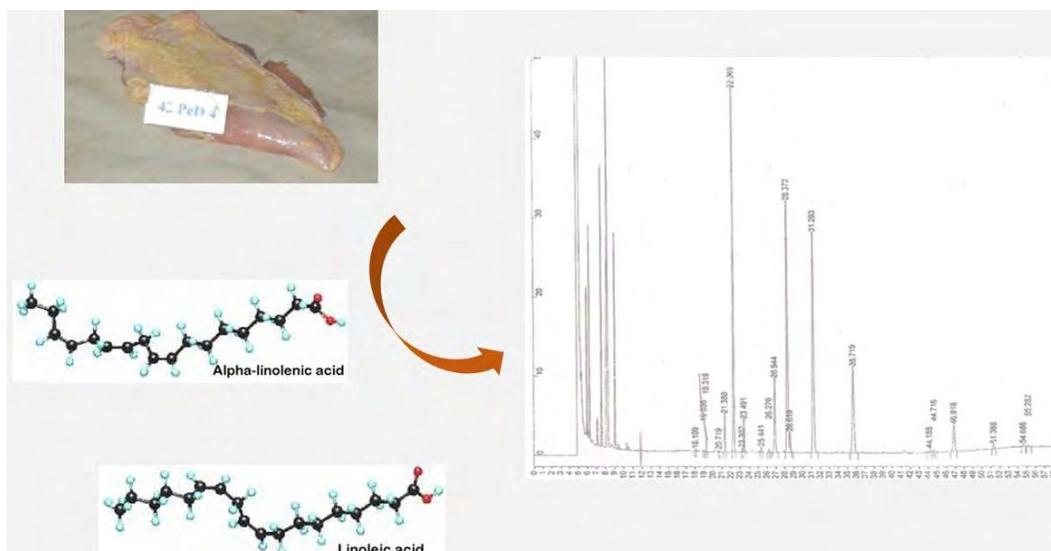
1. Estación Experimental-Anguil "G. Covas", INTA, La Pampa.
2. Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, La Pampa.
3. Instituto de Tecnología de los Alimentos. INTA, Castelar Bs.As.
4. Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional de La Pampa, General Pico, La Pampa.
5. Facultad de Agronomía y Ciencias Agroalimentarias, Universidad de Morón
6. CONICET

*e-mail: ortiz.daniela@inta.gob.ar

Las dietas occidentales se caracterizan por contener niveles elevados de grasa saturada y omega 6 (n-6), y bajos niveles de omega 3 (n-3) por lo que la relación n-6/n-3 resulta menor en contraste con las dietas tradicionales [1]. La importancia de la incorporación de ácidos grasos n-3 radica en que tienen efectos biológicos útiles en la prevención y tratamiento de condiciones crónicas como la diabetes tipo 2, enfermedades hepáticas, artritis reumatoide, presión arterial elevada, enfermedades coronarias, embolias, enfermedad de Alzheimer, alcoholismo y ciertos tipos de cáncer [2,3]. La semilla de chía (*Salvia hispanica* L) es la mayor fuente de n-3 conocida. Se ha demostrado que proporcionar a los animales n-3 produce un incremento en el contenido de este ácido graso en los alimentos producidos y por lo tanto ofrece a los consumidores una forma fácil de incrementar su ingesta sin necesidad de alterar su dieta. En este trabajo se estudió el perfil de ácidos grasos en dos biotipos de pollos: parrillero y campero-INTA. Los cuales fueron alimentados con dos tipos de dietas: control y con agregado de chía. Se utilizó un cromatógrafo de gases marca Varian CP 3800 (Varian Inc., Walnut Creek, CA - USA), provisto de una columna capilar de sílice Varian WCOT Fused Silica de 100 metros x 0,25 mm Coting CP-Sil 88, utilizando como gas portador nitrógeno. Tanto el detector de ionización de llama (FID) como el inyector se hallaban a 250 °C. La identificación de los ácidos grasos individuales se obtuvo mediante comparación de los tiempos de retención relativos con estándares conocidos (PUFA-2 Animal Source, Supelco). Los ácidos grasos fueron expresados en forma porcentual respecto del total de ácidos grasos identificados. Los datos fueron analizados por ANOVA, con dieta y biotipo como variables de clasificación y las medias fueron comparadas por el test de Fisher.

Referencias

- [1] Simopoulos, A. P. (2002). *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 56(8), 365-379.
- [2] Kris-Etherton, P.M.; Harris, W.S.; Appel, L.J. (2003). *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* 2003; 23: 151-2.
- [3] Narce, M ; Poisson, J.P. ; Bellenger, .J ; Bellenger, S. (2001) *Alcohol Clin. Exp. Re.s* 25: 1231-7.



Monitoreo del metabolismo de mercurio inorgánico en *Vitis Vinifera* Cv *Malbec* por Cromatografía Líquida acoplada a Espectrometrías Atómicas

Spisso, A.¹; Silva, F.²; Pacheco, P.^{1*}; Martinez, L. D.¹

1. Instituto de Química de San Luis (INQUISAL), Chacabuco y Pedernera, CP 5700 San Luis, Argentina.
2. Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM), Alte. Brown 500, Chacras de Coria, CP 5505 Mendoza, Argentina.

*e-mail: ppacheco@unsl.edu.ar

El presente estudio evalúa los cambios en la distribución de Hg durante un período de dos años en vid por acoplamiento de diferentes cromatografías líquidas (LC) a espectrometrías atómicas como ICP MS y AFS. Para este fin se administró Hg inorgánico simulando un stress por riego con aguas contaminadas con Hg. El muestreo de raíces, tallos y hojas se realizó una semana después de la administración y en periodos regulares durante dos años, dependiendo de la disponibilidad. Se evaluó Hg total por ICP MS. La distribución de Hg acorde al peso molecular se realizó por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). También se evaluaron metabolitos de Hg como Hg-fitoquelatinas, (Hg-PC), importantes péptidos de defensa celular por cromatografía de fase reversa (RPC). También se analizó metilmercurio, fenilmercurio, dimetilmercurio y etilmercurio, compuestos de mayor toxicidad, por RPC.

Los resultados mostraron que la vid transporta Hg desde las raíces a través de los tallos hasta las hojas. Las raíces acumularon la mayor concentración de Hg. El Hg en tallos y hojas se acumuló principalmente como Hg orgánico. SEC mostró que Hg se distribuye en tallos y hojas en fracciones de 669 y 66 kDa. Asociaciones Hg-S de la fracción de peso molecular medio (MMW), 66 kDa, sugiere posibles uniones a proteínas o péptidos, afectando la fisiología normal de la vid [1]. En una segunda dimensión cromatográfica de estas fracciones por RPC, se demostró la presencia de Hg-PC2, Hg-PC3 y Hg-PC4 pero sólo en raíces [2]. No se determinaron otros compuestos más tóxicos de mercurio. Después de un año las únicas fracciones detectadas fueron HMW de 669 kDa. Asociaciones de Hg a fracciones HMW probaron ser más conservadas, ya que se han detectado de forma continua después de un año post administración de Hg.

Referencias

- [1] Spisso, A. A.; Pacheco P. H.; Gomez F.; Silva F.; Martinez L. D.; (2013) *Environ. Sci. Technol.*, 47, 6606–6613.
- [2] Spisso, A. A.; Cerutti, S.; Silva, F.; Pacheco, P. H.; Martinez, L. D.; (2014) *Biometals*, 27, 591-599.



DLLME-HPLC-UV para la extracción y determinación de compuestos organoazufrados en ajo

Ramírez, D. A.^{1,3}; Locatelli, D. A.^{1,2}; González, R.^{1,2,3}; Fusari, C.^{1,2}; Camargo, A. B.*^{1,2,3}

1. Laboratorio de Cromatografía para Agroalimentos (LabCrom) – Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Alte. Brown 500, (5505) Chacras de Coria, Mendoza, Argentina
2. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Alte. Brown 500, (5505) Chacras de Coria, Mendoza, Argentina
3. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Padre Jorge Contreras 1300 (5500), Parque General San Martín, Mendoza, Argentina

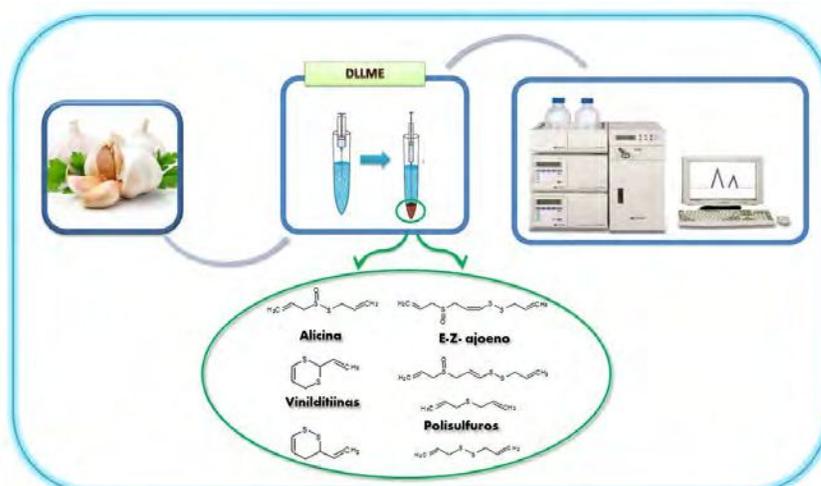
*e-mail: acamargo@fca.uncu.edu.ar

Las propiedades terapéuticas del ajo (*Allium Sativum L.*) son conocidas desde tiempos ancestrales. El consumo de estas hortalizas mejora el sistema inmune y cardiovascular, y se ha reportado que posee actividades antioxidantes, antibacterial y antiviral entre otras [1]. Dichas cualidades benéficas se atribuyen a compuestos organoazufrados (OSCs), generados durante los procesos de cocción [2]. A partir de lo anterior es que han surgido numerosas metodologías analíticas para caracterizarlos. Tradicionalmente estos compuestos son extraídos de su matriz empleando grandes volúmenes de solventes orgánicos y luego son analizados por Cromatografía Gaseosa (GC) [3]. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que los OSCs son compuestos lábiles que pueden sufrir reacciones en las etapas del proceso analítico, debido a reacciones con solventes o por efecto de la temperatura [4].

Considerando lo expuesto anteriormente es que surgió el objetivo de nuestro trabajo: el desarrollo de una nueva metodología analítica basada en microextracción líquida-líquida dispersiva (DLLME) para la extracción de OSCs presentes en ajo, previo a su determinación por HPLC-UV. Para la optimización y validación del método se utilizó muestras de ajo a las que se le adicionó concentraciones conocidas de los estándares de OSCs (alicina, vinilditiinas, E-Z- ajoeno y polisulfuros). En primer lugar se realizó un Diseño Experimental analizando la superficie de respuesta de tres factores (solvente de extracción, solvente dispersante y volumen de solvente de extracción). Los resultados obtenidos indicaron que la función deseabilidad mayor se consiguió para 600µL de cloroformo como solvente de extracción utilizando acetonitrilo como dispersante. Posteriormente se analizaron las figuras de mérito linealidad, estimador $r > 0,96$, los valores de RSD fueron $\leq 3,9$ y recuperación mayor a 75%. Finalmente se pudo concluir que la metodología propuesta es eficaz para el análisis de OSCs evitando la formación de “artifacts” (analitos no presentes en la muestra original producto de reacciones).

Referencias

- [1] I. Kwiecién, M. Iciek, L. Wlodek, Environ. Mol. Mutagen. 50 (2009) 247.
- [2] D. a. Locatelli, J.C. Altamirano, R.E. González, a. B. Camargo, J. Funct. Foods 16 (2015) 1.
- [3] T.H. Yu, C.M. Wu, Y.C. Liou, J. Agric. Food Chem. 37 (1989) 725.
- [4] D.A. Locatelli, J.C. Altamirano, J.M. Luco, R. Norlin, A.B. Camargo, Food Chem. 157 (2014) 199.



Determinación simultánea de hidratos de carbono y prolina en muestras de miel empleando electroforesis capilar

Dominguez, M A¹; Jacksén, J²; Emmer, A²; Centurión, M E^{1*}

1. Departamento de Química, INQUISUR (UNS-CONICET), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 (B8000CPB), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
2. KTH Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Department of Chemistry, Analytical Chemistry, Teknikringen 36, SE-100 44 Stockholm, Sweden.

*e-mail: mecentur@criba.edu.ar

La composición y calidad de la miel depende principalmente del néctar, el cual está relacionado con las especies vegetales que la abeja tiene a su disposición y de factores externos, como por ejemplo, tipo de suelo, clima, procesamiento y manejo de la miel una vez cosechada por el apicultor [1-2]. La correcta manipulación del producto es uno de los factores más importantes que ejerce su influencia en la calidad de la miel. En ese sentido resultan importantes las investigaciones sobre las características químicas y físicas del producto, tendientes a garantizar la calidad de la miel producida en las distintas regiones productoras del país.

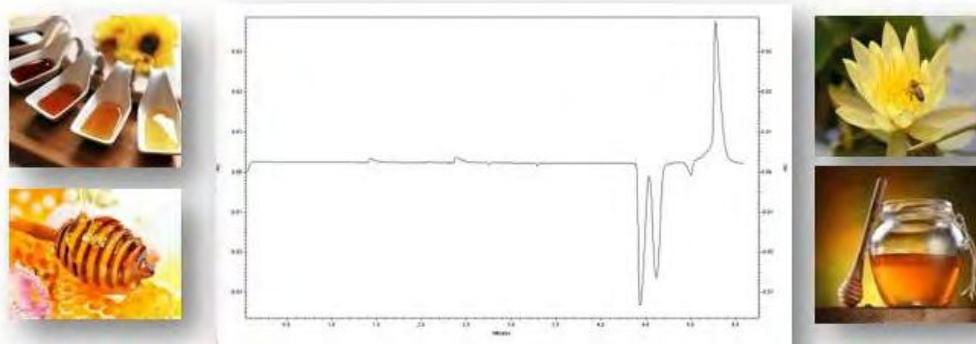
El objetivo de este trabajo fue desarrollar un método analítico para la determinación simultánea de fructosa, glucosa, sacarosa y prolina en muestras de miel, mediante la técnica de electroforesis capilar.

Las condiciones óptimas se obtuvieron empleando benzoato de sodio 10 mM y CTAB 1,5 mM (pH 12,40) como electrolito soporte. El método propuesto presentó un intervalo lineal entre 1,80 – 10,81 gL⁻¹ para fructosa y glucosa, 0,17 – 2,57 gL⁻¹ para sacarosa y 2,50 – 25,0 mgL⁻¹ para prolina. Los límites de detección fueron 0,58 g L⁻¹; 0,67 g L⁻¹; 0,12 g L⁻¹ y 0,72 mg L⁻¹ respectivamente.

Los resultados muestran que el método propuesto es simple, requiere tiempo de análisis corto (aproximadamente 5 min), bajo consumo de reactivos y muestra, mínima generación de residuos y no es necesario llevar a cabo ningún tratamiento previo de la muestra. Se analizaron muestras de miel provenientes de Argentina y Suecia y los resultados obtenidos indican que todas cumplen con las exigencias tanto del Código Alimentario Argentino (que establece un mínimo de 65% para azúcares reductores y un máximo de 8% para sacarosa), y Codex Alimentarius (establece un mínimo de 60% de azúcares reductores, un máximo de 5% de sacarosa y un mínimo de 180mg de prolina/Kg de miel)

Referencias

- [1] Moreira, R.F.A.; De Maria, C.A.B.; Pietroluongo, M.; Trugo Luiz C. (2010) *Food Chemistry*, 121, 697-704.
- [2] Brudzynski, K.; Kim, L. (2011) *Food Chemistry*, 126, 1155-1163.



Determinación analítica de compuestos fenólicos y azufrados y en cebolla mediante DLLE-HPLC-UV

Duran, F¹; Fusari, C^{1,2}; Locatelli, D^{1,2}; Ramírez, D^{1,3}; González, R^{1,3}; Altamirano, J^{3,4}; Camargo, A^{1,2,3*}.

1. Facultad de Ciencias Agrarias (UNCuyo), Almirante Brown 500, Chacras de Coria, CP 5505, Mendoza, Argentina.
2. Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (CONICET) Almirante Brown 500, Chacras de Coria, CP 5505, Mendoza, Argentina.
3. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNCuyo), Padre Jorge Contreras 1300, Parque Gral San Martín, CP 5500, Mendoza, Argentina.
4. Instituto Argentino de Nivología, Glaciología y Ciencias Ambientales (CONICET), Av. Ruiz Leal s/n, Parque Gral San Martín, CP 5500, Mendoza, Argentina

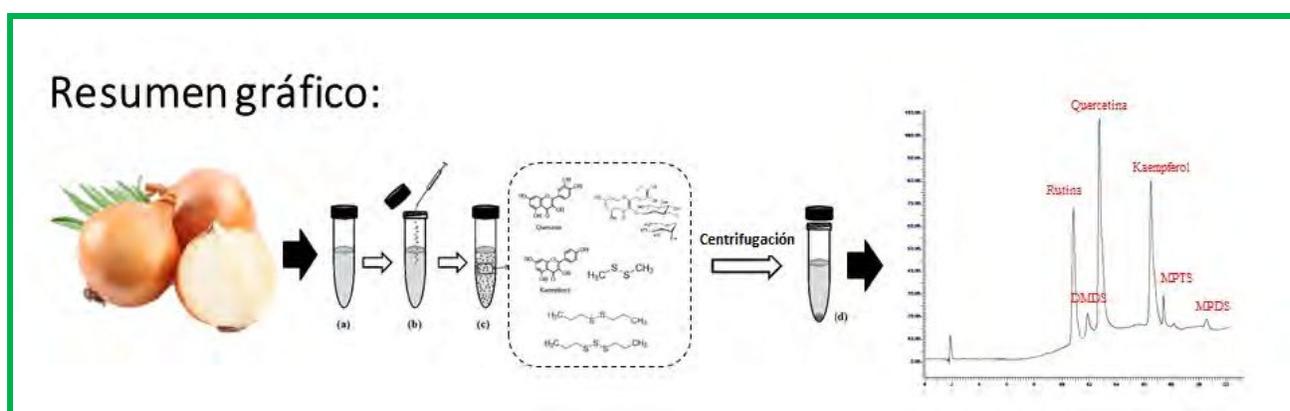
*e-mail: alebcmargo@gmail.com

La cebolla (*Allium cepa*L.) es una de las hortalizas más consumidas en el mundo, siendo de ~5,5 kg por persona, su consumo anual promedio [1]. Se ha reportado como fuente principal de flavonoles y compuestos organoazufrados [2]. Adicionalmente, existe evidencia del impacto del procesamiento y la cocción sobre estos componentes [3,4] y se han desarrollado diferentes metodologías analíticas que permiten tanto la detección como la cuantificación de ambos por separado. A partir de esto, se propone en este trabajo, desarrollar un método aplicando las técnicas de extracción líquido-líquido dispersiva (DLLE) y cromatografía líquida acoplada a detección UV para el análisis de ambos grupos de compuestos en muestras de cebolla cruda y cocida. Los analitos estudiados fueron: rutina, quercetina, kaempferol, dimetil-disulfuro, metilpropil-disulfuro y el metilpropil-trisulfuro. Siguiendo el método desarrollado por Andlauer [5] los analitos fueron extraídos de la matriz vegetal, purificados y concentrados mediante DLLME empleando metanol como solvente de dispersión y cloroformo como solvente de extracción. La separación cromatográfica se realizó mediante una elución en gradiente empleando metanol y agua, acidificados con ácido fórmico al 0,6%. Se empleó una columna C8 SORBAX (150mm x 4,6mm x 5µm); λ: 260 nm, y el caudal 1 mL min⁻¹. El método fue validado (considerando parámetros como repetibilidad, límites de detección y cuantificación, rango dinámico lineal, etc.) y aplicado al análisis cuantitativo de los analitos bajo estudio evidenciándose diferencias significativas entre cebolla cruda y cocida. Las principales ventajas del método desarrollado por DLLE-HPLC-UV son simplicidad en la operación y su bajo costo.

Referencias

- [1] Sun-Waterhouse, D.; Smith, B.; O'Connor, C.; Melton, L. 2008. Food Chemistry. 111 (3): 580–585.
- [2] Bonaccorsi, P.; Caristi, C.; Gargiulli, C.; Leuzzi, U. 2008. Food Chemistry. 107 (4): 1668-1673.
- [3] Harris, S.; Brunton, N.; Tiwari, U.; Cummins, E. 2015. Food Chemistry. 187: 135-139.
- [4] Hong, G.; Peiser, G.; Cantwell, M. 2000. Postharvest Biology and Technology 20: 53–61

Resumen gráfico:



Determinación de compuestos fenólicos en plantas medicinales de la región de Cuyo

Espino, M B^{1*}; Fernandez, M A¹; Boiteux, J J¹; Gomez, M R² & Silva, M F¹

1. IBAM, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, CONICET, Mendoza, Argentina.
2. INQUISAL, Control de Calidad de Medicamentos, Departamento de Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, CONICET, San Luis, Argentina.

*e-mail: magdalenae00@gmail.com

Tradicionalmente las plantas medicinales han sido usadas debido a sus propiedades y efectos benéficos sobre la salud. Guiados por la etnofarmacología es posible conocer muchas de las especies más comúnmente usadas en Argentina; sin embargo el conocimiento científico que sustenta dichas aplicaciones es limitado. Por esta razón, el estudio de su composición química ha sido y es un área de gran interés[1]. Considerando su potencial terapéutico surge la necesidad de identificar los compuestos bioactivos responsables. Un reconocido grupo de metabolitos secundarios presentes en las plantas son los compuestos fenólicos. Éstos cumplen importantes funciones a nivel celular siendo de gran interés su elevada capacidad antioxidante[2].

El objetivo del presente trabajo fue evaluar la composición fenólica de plantas medicinales de la región de Cuyo. Las especies seleccionadas fueron *Larrea divaricata*, *Larrea cuneifolia*, *Prosopis strombulifera*, *Schinus areira*, *Origanum vulgare*, *Morus alba*, *Thymus vulgaris* y *Rosmarinus officinalis*. Para la obtención de los extractos fenólicos se utilizó un método de extracciones sucesivas sólido-líquido, mediada por ultrasonido. La determinación de dichos compuestos fue llevada a cabo mediante Cromatografía Líquida de Alta Performance con un sistema de detección UV, utilizando una columna C18. La metodología permitió identificar y cuantificar quercetina, rutina, tirosol, 3-hidroxitirosol, 4-hidroxifenilacético, catequina y los ácidos cafeico, vanílico, gálico, trans-ferúlico, rosmarínico y p-cumárico.

Los resultados obtenidos mostraron diferencias cualitativas y cuantitativas en la composición fenólica de las plantas estudiadas. La especie que mostró el mayor contenido de polifenoles totales evaluados fue *Origanum vulgare*, destacándose su elevado contenido en ácido rosmarínico. A su vez *Larrea cuneifolia* presentó el perfil cualitativo más variado siendo quercetina el compuesto más abundante. Entre los compuestos estudiados rutina, quercetina y los ácidos vanílico, cafeico y rosmarínico fueron encontrados en la mayoría de los extractos analizados en elevadas concentraciones. Mientras que tirosol, 3- hidroxitirosol , catequina y 4-hidroxifenilacético fueron los menos frecuentes.

Referencias

- [1] Abbasi, AM; Shah, MH; Li, T; Fu, X; Guo, X; Liu, RH (2015). *Journal of Ethnopharmacology*, 162,333-345.
- [2] Xiao-Li, Z; Yu-Shan, Guo; Chun-Hua, W; Guo-Qiang, Li; Jiao-Jiao, Xu; Hau Yin, C; Wen-Cai, Y; Yao-Lan, L; Guo-Cai, W. (2014). *Food Chemistry* 152, 300-306



Simple flow injection method with on-line separation and spectrophotometric detection for determining Sudan dyes

Acebal, C.^{1*}; Di Anibal, C.¹; Chocholouš, P.²; Sklenářová, H.²; Solich P.²; Fernández Band, B.¹.

1. INQUISUR (UNS-CONICET)-Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Avenida Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina.
2. Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Charles University, 500 05, Hradec Králové, Czech Republic.

*e-mail: cacebal@uns.edu.ar

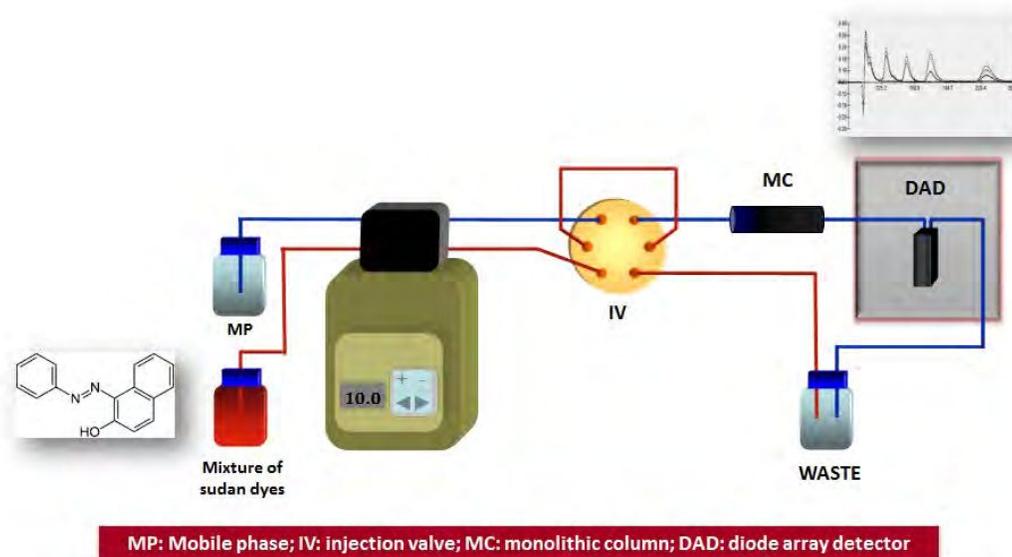
Sudan dyes are a family of synthetic azo dyes that are widely used for colouring plastics and other synthetic materials. In addition, Sudan dyes have been found in food such as spices, to maintain their intense red–orange colour for commercial purposes. Moreover, some authors have reported their presence in soft drinks and wastewater effluents [1]. Owing to their property to generate metabolites that are converted into active mutagens and carcinogens compounds, Sudan dyes are classified as category 3 carcinogens and are banned worldwide [2].

Sequential injection chromatography (SIC) was introduced by Šatínský et al. by coupling a low-resistance monolithic column separation column into a conventional sequential injection analysis (SIA) system [3]. By this way, the chromatographic separation of analytes can be performed in a low-pressure and simple flow system, with low reagents and solvent consumption, high versatility and higher sample throughput comparing to HPLC methodologies.

In this work, the chromatographic separation of Sudan dyes (I, II, III, IV and Para Red) was performed on a Flow Analysis Injection (FIA) system coupled to Chromolith Flash RP-18e, 25x4.6 mm monolithic column, protected by a guard column (5 mm×4.6 mm) of the same type. The physical and chemical variables of the FIA system were studied. The separation was achieved by isocratic elution, using a mobile phase of acetonitrile/water (80:20, v/v) at a flow rate of 0.45 mL min⁻¹. The injected volume of the sample was 10 µL. The detection was performed in a flow-cell located in the holder of a spectrophotometer equipped with a diode array detector. In order to resolve overlapping peaks from some analytes and increase the sample throughput chemometric treatment was used.

Referencias

- [1] Jiang C, Sun Y, Yu X, Zhang L, Sun X, Gao Y, Zhang H, Song D (2012). *Talanta*, 89, 38–46.
- [2] Di Anibal, C, Rodriguez, M.S., Albertengo, L (2014). *Food Analytical Methods*, 7, 1090–1096
- [3] Šatínský D, Solich P, Chocholouš P, Karlicek R (2003). *Analytica. Chimica Acta*, 499, 205–214.



Carbohidratos en diferentes tejidos de vid mediante Electroforesis Capilar

Moreno, D.¹, Berli F.J.¹, Bottini R.¹, Piccoli P.¹, Silva M.F.^{2*}

1. Laboratorio de Bioquímica Vegetal, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM), CONICET-UNCuyo, Alte. Brown 500, Chacras de Coria, Mendoza.
2. Grupo Química Analítica, Laboratorio de Biología y Química, IBAM, CONICET-UNCuyo, Alte. Brown 500, Chacras de Coria, Mendoza.

*e-mail: msilva@fca.uncu.edu.ar

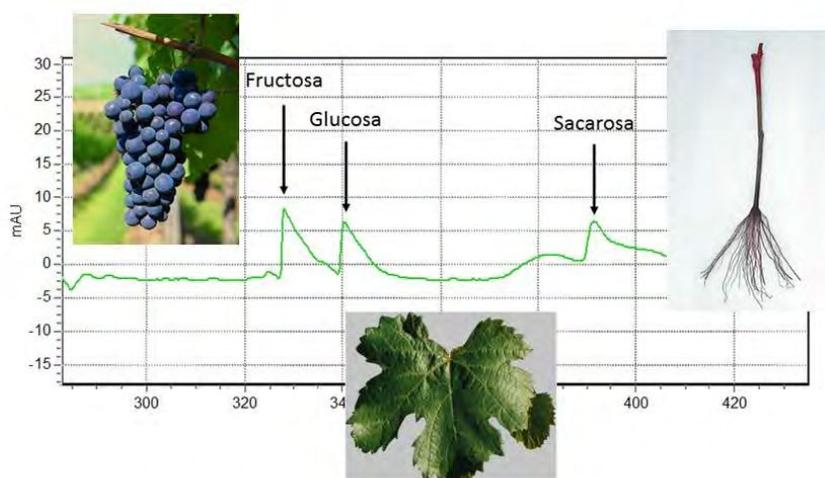
Los carbohidratos son producidos en la fotosíntesis y su acumulación en los diferentes tejidos depende del C fijado, pero también de la regulación de su transporte y localización [1]. Esto último es conocido como partición de fotoasimilados y es la mayor determinante del crecimiento y productividad de la planta [2]. Los tejidos vegetales compiten por los fotoasimilados y dependiendo de los estadios fenológicos su distribución en la planta será hacia tejidos en activo crecimiento, hacia tejidos en desarrollo reproductivo o hacia tejidos de reserva.

El presente trabajo muestra una metodología mediante Electroforesis Capilar, con detección indirecta e inversión del flujo electroosmótico para la determinación de glucosa, fructosa, sacarosa, galactosa, arabinosa y maltosa. El buffer de corrida (BGE) está compuesto por: 7 mM sorbato de potasio, 0,5 mM CTAB, 50 mM hidróxido de potasio, y 10% (v/v) etanol. Las condiciones electroforéticas: -25 kV, 20°C, inyección hidrodinámica 30 mbar, 5 s, $\lambda = 254$ nm (detección indirecta), para un capilar de sílice fundida ID 50 μ m, longitud total 50 cm longitud efectiva. La extracción de los analitos fue realizada mediante un procedimiento de extracción sólido-líquido previamente desarrollada en nuestro laboratorio [3]. Se observó efecto matriz para los diferentes tejidos y estadios fenológicos (89-212 %).

La metodología desarrollada fue aplicada con éxito a la determinación de azúcares en hojas, bayas y raíz de *Vitis Vinífera* cv Malbec en diferentes estadios fenológicos (pre-envero y envero).

Referencias

- [1] Conde, C., Silva, P., Fontes, N., Dias, A.C.P., Tavares, R.M., Sousa, M.J., Agasse, A., Delrot, S., Gerós, H. (2007) *Food1*: 1-22.
- [2] Kingston-Smith A.H. (2001). *Trends in Plant Science* 6: 48-49.
- [3] Moreno, D., Berli, F.J., Piccoli, P., Bottini, R. (2011), *Journal of Plant Growth Regulation* 30: 220-228.



Determinación de selenoaminoácidos integrados a proteínas y/o péptidos presentes en aceites de oliva extra virgen.

Torres, A. S.¹; Silva, M. F.²; Pacheco, P.^{1*}

1. Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-CONICET), Chacabuco y Pedernera, CP 5700 San Luis, Argentina.
2. Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET), Almirante Brown 500, Chacras de Coria, CP 5505, Mendoza, Argentina.

*E-mail: ppacheco@unsl.edu.ar

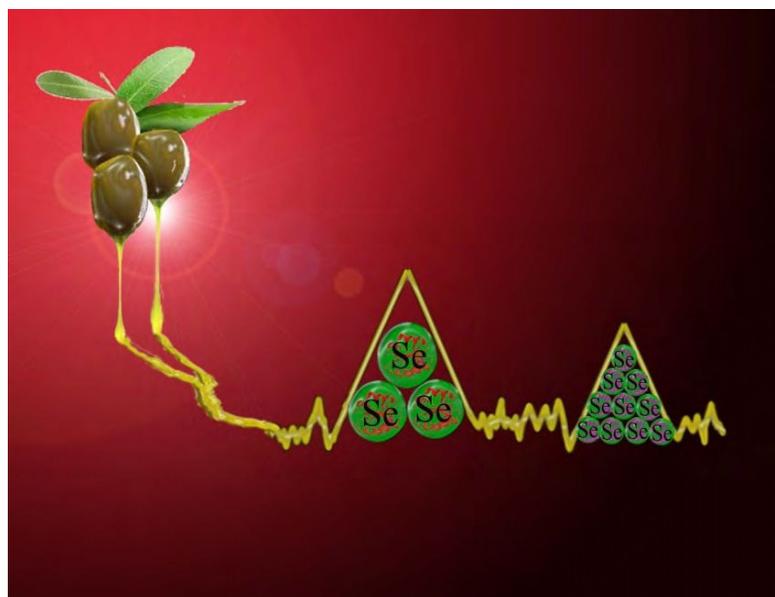
En Argentina los cultivares de olivo han alcanzado una gran importancia económica ya que a partir de ellos se obtiene aceite de calidad. Entre los beneficios del consumo de aceite de oliva se reconoce una disminución de la incidencia de enfermedades cardiovasculares, cáncer y Alzheimer. Estos beneficios son atribuidos a la presencia de compuestos antioxidantes en el mismo. Los selenoaminoácidos, como integrantes de enzimas con funciones antioxidantes en humanos, han sido hallados en aceite de oliva previamente [1]. Este trabajo contribuye al conocimiento de la presencia de selenoaminoácidos en aceite de oliva, evaluando su integración a proteínas en los mismos.

Durante el proceso de extracción de aceite de oliva, una pequeña cantidad de péptidos provenientes de la aceituna, permanecen en la fase oleosa siendo posible que selenoaminoácidos estén integrados a estas moléculas. La baja concentración de proteínas en el aceite y el elevado número de interferentes, hace que el número de métodos para la determinación de proteínas sea bastante limitado. En este trabajo se plantea escoger la extracción de mayor rendimiento de proteínas, mediante la precipitación con distintos solventes orgánico-acuoso a baja temperatura.

Posteriormente se aplicaron distintos modos cromatográficos acoplados a espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP MS), para el estudio de selenoaminoácidos presentes en proteínas. En una primera dimensión, mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), se identificaron fracciones proteicas y peptídicas de entre 66 y 443 kDa con presencia de azufre y selenio en su composición. Estas fracciones se recolectaron, preconcentraron y se sometieron a hidrólisis ácida asistida por microondas (MAH) a fin de liberar los selenoaminoácidos de los péptidos y proteínas colectados. Posteriormente en una segunda dimensión, se identificaron por cromatografía en fase reversa (RPC), seleno-metilselenocisteína y selenocisteína. De esta manera se contribuyó al conocimiento del valor nutricional de aceites de oliva para la dieta humana.

Referencias

- [1] Torres S., Cerutti S., Raba J., Pacheco P., Silva M. F. (2014). *Food Chemistry*, 157, 407 – 413.



Desarrollo y validación de un método de análisis de ácido ursodesoxicólico por HPLC-UV en una formulación farmacéutica

Boscolo, O.^{1}; Flor, S.^{1,2}; Allo, M.¹; Lapolla, S.¹; Tripodi, V.^{1,2}; Lucangioli, S.^{1,2}*

1. Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: oboscolo@ffyb.uba.ar

El ácido ursodesoxicólico (AUDC), también conocido como ursodiol, es un ácido biliar, derivado del ácido 5 β -colan-24-oico sintetizado en el hígado. Forma sales sódicas y se lo encuentra conjugado con los aminoácidos glicina y taurina, los cuales son secretados a la vesícula biliar [1].

El AUDC reduce el contenido de colesterol de la bilis, es el agente terapéutico más utilizado para el tratamiento de enfermedades colestásicashepatobiliares [2], como así tambiénhepatopatías no colestásicas. Asimismo, el AUDC es elúnico fármaco aprobado por la FDA para el tratamiento de la cirrosis biliar primaria [3].

El objetivo de este trabajo es desarrollar, optimizar y validar un método analítico mediante HPLC-UV para la determinación de AUDC en formulaciones farmacéuticas líquidas orales con aplicación en pediatría.

Para el sistema cromatográfico se utilizó una columna Symmetry (C18, 75 mm x 4,6 mm, 3,5 μ m, Waters), fase móvil ACN: H₂O pH 3 (45:55), temperatura de la columna 35° C, flujo 0,7 mL/min, volumen de inyección 100 μ L y detección UV 200 nm.

El método se validó en términos de selectividad, LOD, LOQ, linealidad, precisión, exactitud y robustez (tabla1).

Tabla 1. Parámetros de Validación

Rango de Linealidad (μ g/ml)	202-606
R ²	y=216,87 x +2744,9 0,9903
LOD (μ g/mL)	0,32
LOQ (μ g/mL)	1,08
Precisión (RSD)	
Intra-día (n=6)	
Respuesta	0,81
Tiempo	0,14
Inter-día (n=18)	
Respuesta	2,02
Tiempo	0,45
Exactitud	
80%	99,6 % (n=3 RSD= 0,49)
100%	101,3 % (n=3 RSD= 0,25)
120%	99,2 % (n= 3 RSD= 0,23)

Una vez validado el método fue aplicado a la cuantificación de AUDC en una suspensión. El resultado fue de 106,6 (n=3 RSD= 0,66).

El método analítico desarrollado es simple, preciso, rápido, robusto y útil para la determinación de AUDC. Proporciona una buena resolución del analito, LOD y LOQ adecuados, lo que resulta efectivo para la cuantificación de AUDC en las suspensiones desarrolladas.

Referencias

- [1] Tripodi, V.; Lucangioli, S.; Scioscia, S.; Carducci, C. (2003). Simultaneous determination of free and conjugated bile acids in serum by cyclodextrin-modified micellarelectrokinetic chromatography. *J. Chromatography B Analyt Technol Biomed Life Sci.* 785, 147-155.
- [2] Copaci, I.; Micu, L.; Iliescu, L.; Voiculescu, M. (2005). New therapeutical Indications of Ursodeoxycholic Acid. *Romanian Journal of Gastroenterology.* Vol 14 No.3, 259-266
- [3] Roma, M.G.; Toledo, F.D.; Boaglio, C.L.; Basiglio, C.L.; Crocenzi, F.A.; Sanchez Pozzi, E.J.; (2011). Ursodeoxycholic acid in cholestasis: linking action mechanisms to therapeutic applications. *ClinSci* 121 (12): 523-44.

Determinación simultánea de *cis-trans* isómeros, sus respectivos enantiómeros e impurezas relacionadas de montelukast por electroforesis capilar.

Flor, S^{1,2}; Huala JM¹, Tripodi, V^{1,2} Lucangioli, S^{1,2*}

1. Tecnología Farmacéutica I, Universidad de Buenos Aires, Junín 956 CABA, Buenos Aires, Argentina.
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

*e-mail: slucangi@ffyb.uba.ar

Montelukast (MK) es un potente antagonista selectivo de receptor de leucotrienos utilizado en el tratamiento crónico del asma. MK bloquea CysLT₁ en pulmones y bronquios reduciendo la broncoconstricción [1].

La molécula de MK presenta isomería óptica y geométrica. De esta manera se definen 4 diastereoisómeros siendo el (*R*)-*trans* isómero el que posee la actividad terapéutica y se denomina MK. Su enantiómero, el (*S*)-*trans* isómero conocido como L-768,232 es generado como producto durante el proceso de síntesis química. Tanto el MK como su enantiómero, son susceptibles a diversos tipos de degradación, siendo las principales vías la fotoisomerización que da lugar a la formación del (*R*)-*cis* isómero y (*S*)-*cis* isómero respectivamente [1-3]. Además la oxidación del grupo tiol da origen a otro compuesto conocido como MK-S-oxide. Hasta el momento no hay monografías oficiales disponibles a nivel mundial, y solo se encuentra un documento en revisión publicado por la Farmacopea de Estados Unidos (USP). En este artículo se propone como límites para la determinación de impurezas, no más de 0,20% para MK-S-oxide y 0,10% para (*R*)-*cis* isómero (no está descrito para (*S*)-*cis* isómero), mientras que en la determinación de pureza enantiomérica la especificación determina un límite máximo de 0,20 % de (*S*)-*trans* isómero [4].

Si bien se han reportado diversos métodos (CE, HPLC-MS, HPLC-UV) para el análisis de MK en distintas matrices [1, 5-6], no se ha descrito aún ningún método para la determinación simultánea de los 4 diastereoisómeros y sustancias relacionadas, por lo que objetivo de este trabajo fue el desarrollo, optimización y validación del primer método por CD-MEKC

Para lograr la completa resolución de los analitos se utilizó un capilar de 60 cm x 75 µm i.d., buffer borato 20mM, SDS 10mM, sulfobutileter-β-ciclodextrina 12,5mM y heptakis 10mM. La temperatura fue setead a 15°C, el voltaje 18 kV y la inyección 0.5 psi 5s.

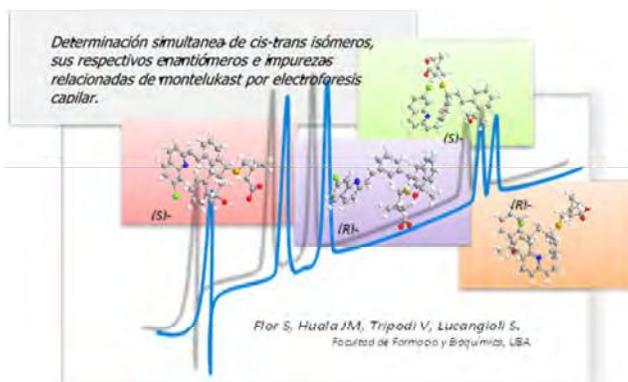
El método fue validado en términos de selectividad, LOD y LOQ, linealidad, precisión (RSD inter día y entre días RSD < 2,0 %, n=6 y n=18 respectivamente), exactitud y robustez, de acuerdo a las guías internacionales y cumpliendo con las especificaciones propuestas por la USP (tabla 1) y aplicado al control de calidad de materia prima y distintas formas farmacéuticas.

Referencias

- [1] Roman, J. *et al.* (2011). Journal of Chromatographic Science, 49, 540-545.
- [2] Al Omari, M, *et al.* (2007). Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 45, 465-471.
- [3] Halama, A, *et al.* (2010). Organic Process Research & development, 14, 425-431.
- [4] United States Pharmacopeia, http://www.usp.org/sites/default/files/usp_pdf/EN/USPNF/2009-10USPMontelukastSodiumProspectiveHarmonization.pdf
- [5] Challa, B. *et al.* (2010). Scientia Pharmaceutica, 78, 411-422.
- [6] Shakalisava, Y. *et al.* (2008). Journal Separation Science, 31, 1137-1143.

Tabla 1. Parámetros de la validación

MK	Rango de Linealidad (µg/ml)	10,0-100,0
	Linealidad	y = 1536,7x + 7346,6
	R ²	0,9908
	LOD (µg/mL)	0,09
	LOQ (µg/mL)	0,30
	Resolución	
	(<i>S</i>)- <i>trans</i> isómero	2,17
	(<i>R</i>)- <i>cis</i> isómero	5,35
MK-S-oxido	4,51	



Empleo de un método cromatográfico para el estudio de la adsorción/desorción de dipirona y diclofenaco medio acuoso empleando nanopartículas de ferrita de níquel

Springer, V.^{1,2*}; Barreiros, L.²; Avena, M.¹; Segundo M.A.²

1. INQUISUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina.
2. UCIBIO, REQUIMTE, Departamento de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Rua de Jorge Viterbo Ferreira, 228, 4050-313 Porto, Portugal.

*e-mail: valeria.springer@uns.edu.ar

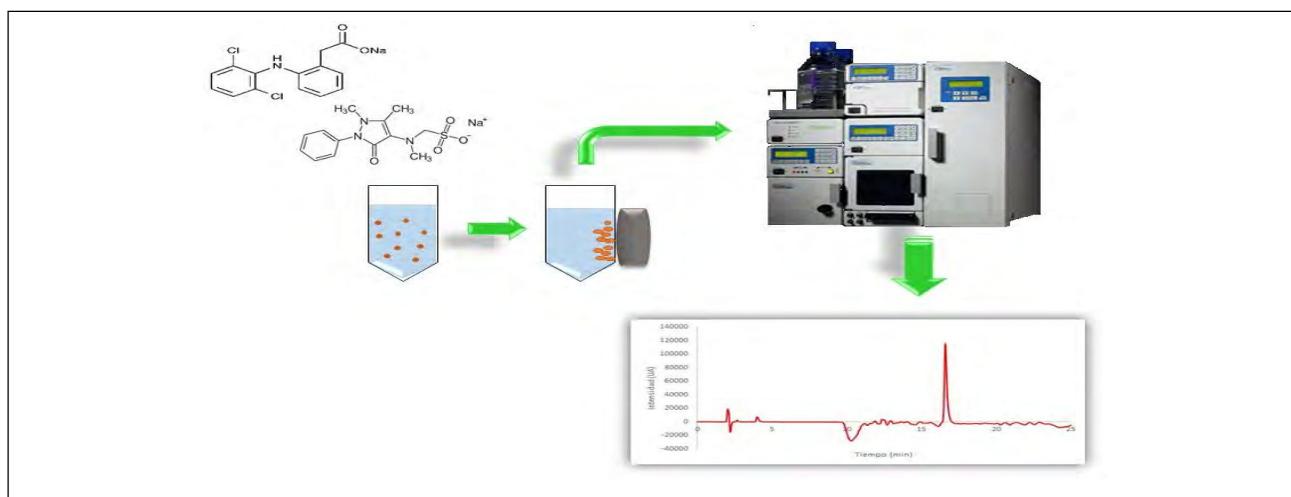
El uso masivo de compuestos farmacéuticos, tanto en medicina humana como veterinaria, y la ocurrencia de éstos en sistemas acuáticos resulta ser un problema emergente de interés global considerando su persistencia y potencial toxicidad para los organismos vivos [1]. Por esto, es importante proponer nuevos materiales adsorbentes que permitan la remoción de los compuestos y sus metabolitos activos de una manera simple y económica.

En los últimos años, el uso de partículas magnéticas nanoestructuradas ha generado considerable repercusión en las tecnologías de adsorción [2]. Particularmente, las nanopartículas de ferritas de níquel (NiFe_2O_4) resultan útiles como potenciales adsorbentes para la remoción de contaminantes de interés ambiental, teniendo en cuenta su elevada superficie específica y la ventaja de poder ser separadas mediante la aplicación de un campo magnético externo [3]. Además, es posible el estudio de los mecanismos de adsorción involucrados empleando métodos cromatográficos simples.

En este trabajo, se realizó el estudio de los procesos de adsorción de dipirona y diclofenaco sobre NiFe_2O_4 , en solución acuosa, mediante HPLC-DAD. Para la optimización del método cromatográfico se evaluó la composición de la fase móvil, el volumen de inyección y la velocidad de flujo. Así, fue posible la separación de los dos analitos realizando una elución en gradientes empleando una columna monolítica de C18. Por otro lado, se estudiaron las variables implicadas en los procesos de adsorción, tales como tiempo de contacto y modo de agitación, temperatura y presencia de sales, entre otros. Se obtuvieron resultados satisfactorios para ambos compuestos empleando 10 mL de muestra y 8,0 mg de NiFe_2O_4 , a pH 5,0. La desorción de diclofenaco resultó satisfactoria empleando metanol mientras que en el caso de dipirona sólo fue posible en condiciones fuertemente reductoras, indicando un mecanismo de complejación entre la dipirona y los iones metálicos presentes en el material adsorbente.

Referencias

- [1] Gonzalez-Rey, M.; Tapie, N.; Le Menach, K.; Dévier, M.-H.; Budzinski, H.; Bebianno, M.J. (2015) *Marine Pollution Bulletin*, 96, 384-400.
- [2] Wang, N.; Zhou, L.; Guo, J.; Ye, Q.; Lin, J.-M.; Yuan, J. (2014) *Applied Surface Science*, 305, 267-273.
- [3] Liu, S.-Q.; Feng, L.-R.; Xu, N.; Chen, Z.-G.; Wang, X.-M. (2012) *Chemical Engineering Journal*, 203, 432-439.



Análisis de Butilhidroxitolueno por HS-SPME-GC-EM en muestras de agua envasada para consumo humano

Farenzena, S; Tombesi, N.*

Departamento de Química / INQUISUR. Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina.

*e-mail: norma.tombesi@uns.edu.ar

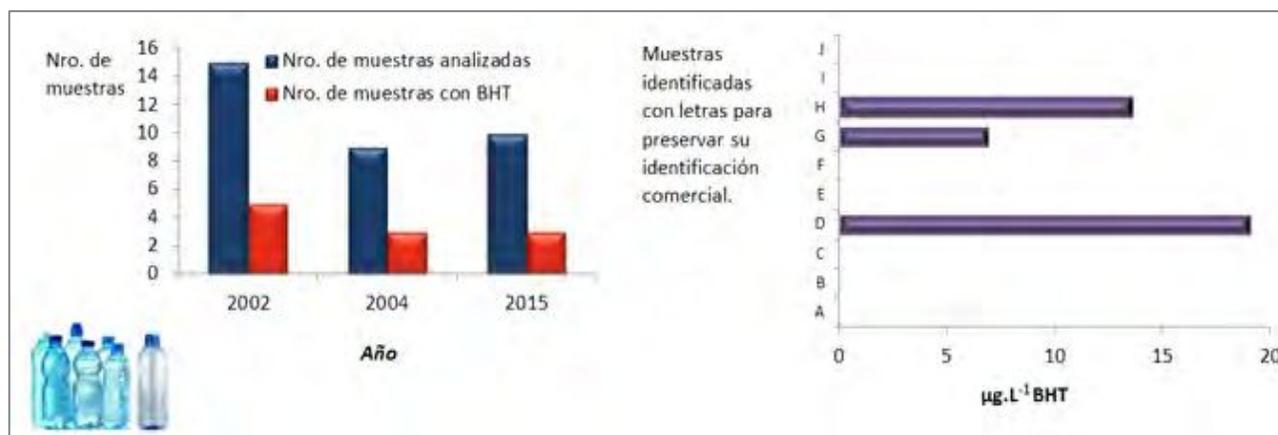
En la actualidad el polímero más comúnmente usado en el embotellado de aguas es el tereftalato de polietileno (PET). El 3,5-diterbutil-hidroxi-tolueno (BHT) es un antioxidante ampliamente utilizado, especialmente como aditivo en la industria alimentaria y farmacéutica, pero también para aumentar la estabilidad de los plásticos [1]. Su implicancia toxicológica está en revisión permanente [2]. En tal sentido el Panel de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria sobre Aditivos Alimenticios y Fuentes de Nutrientes Agregados a los Alimentos ha flexibilizado el valor de Ingesta Diaria Admisible de BHT para adultos de 0,05 a 0,25 mg.kg⁻¹. día⁻¹. Si bien no existe legislación respecto al nivel máximo de BHT en agua para consumo, la Unión Europea clasificó varios fenoles como contaminantes prioritarios y estableció una concentración máxima de 0,5 µg.L⁻¹ para fenoles totales en agua envasada [3].

En este trabajo se analizaron muestras de agua embotellada de diez marcas comerciales diferentes con el fin de evaluar la posible presencia de BHT. Para ello se empleó la técnica analítica de microextracción en fase sólida (SPME) en modo "headspace" (HS) asociado a Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masa (GC-EM) respetando las condiciones experimentales previamente optimizadas [3]. Se destaca el empleo de SPME, una técnica de extracción libre de solventes, bajo costo y rápida, que tiende a la miniaturización y reducción de etapas, aspectos directamente asociados a la calidad de un método analítico.

Se detectó BHT (6,85-19,0 µg.L⁻¹) en el 30% de las muestras analizadas, porcentaje que concuerda con estudios anteriores [3,4]. Además, en una de las muestras se encontró di-etil-ftalato, compuesto también reportado por Montouri *et al* [5] en estudios similares. En el 60% de las muestras estudiadas, se halló 2,4-di-terbutil-fenol (un compuesto de degradación de antioxidantes fenólicos), siendo coincidente con la presencia de BHT en una sola de las muestras. Finalmente, si bien se considera que generalmente los recipientes utilizados para el envasado de agua se fabrican sin el agregado de antioxidantes [6], los resultados obtenidos demuestran que esta recomendación no siempre es tenida en cuenta.

Referencias

- [1] Fries, E. y Puttmann, W. (2002). *Water Research*, 36, 2319-2327.
- [2] *European Food of Security Authority (EFSA) Journal* (2012),10, 2588-2631.
- [3] Tombesi, N (2004). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15,658-663.
- [4] Tombesi, N y Freije, H. (2002). *Journal of Chromatography A*, 963, 179-183.
- [5] Montouri, P. et al. (2008). *Food Additives and Contaminants*, 25, 511-518.
- [6] Zweifel, H.(2001). En: *Handbook of Plastic Additives*, 5^{ta} Ed. Verlag, C.H., Munich.



Monitoreo de melatonina en *Arabidopsis thaliana* mediante UPLC-MS/MS.

Gatica Hernández I^{*1}, Gomez F J V¹, Cerutti S²; Silva M.F.¹

1. Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM-CONICET), Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina.
2. Instituto de Química de San Luis (INQUISAL-CONICET), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina.

*e-mail: ismagatica@gmail.com

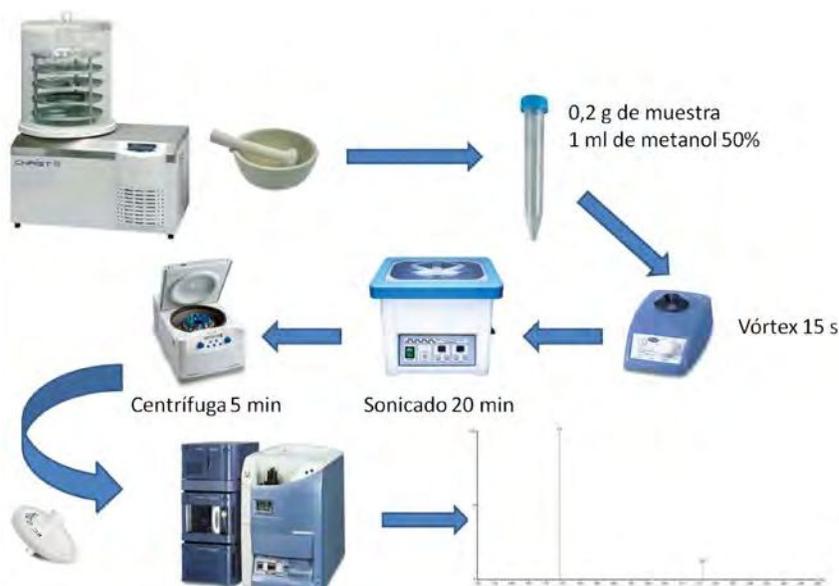
Melatonina (MT), conocida como la “hormona del sueño”, es una indolamina aislada en 1958 de la glándula pineal bovina [1]. Desde su descubrimiento, se desarrollaron diversos métodos para su determinación y evaluación de su variación circadiana en fluidos y tejidos biológicos. Sin embargo, la mayoría de estos métodos fueron desarrollados para su aplicación en tejidos animales. Esto llevó a que su estudio en plantas avance lentamente debido a la aplicación directa de estos métodos desarrollados para el análisis en vertebrados. Además, la susceptibilidad de esta molécula a la degradación y su naturaleza anfipática, han contribuido a la variabilidad de los resultados informados en la literatura científica [2].

El presente trabajo se basó en el desarrollo de un procedimiento de extracción y cuantificación de MT en hojas de *Arabidopsis thaliana*. Posteriormente, se determinaron los niveles de esta hormona en diferentes estados del desarrollo de la planta, así como a lo largo del día y en diferentes condiciones de cultivo. Las muestras de hojas fueron liofilizadas y homogeneizadas con nitrógeno líquido previo a la extracción. Se optimizaron las variables para la extracción mediante la aplicación de una estrategia quimiométrica multivariada de diseño factorial completo. Se empleó un sistema UHPLC-(+)ESI-MS/MS para la separación, ionización, fragmentación y detección de MT. Se seleccionaron dos transiciones provenientes de la fragmentación del ión pseudomolecular de MT ($[M+H]^+$ (m/z) = 233) para su identificación y cuantificación: $233 > 216$ y $233 > 174$.

Los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) fueron de 10 ng/L y 100 ng/L, respectivamente. Esta metodología permitió la cuantificación de MT en hojas de *Arabidopsis thaliana* en concentraciones en el orden de los nanogramos por gramo de materia seca. Se determinó que los valores de melatonina no fluctúan a lo largo del día y son mayores en plantas cultivadas bajo radiación natural.

Referencias

- [1] Lerner, A.B; Case, J.D.; Takahashi, Y; Lee, T.H; Mori W. (1958) *Journal of the American Chemical Society* 80 (10), 2587–2587.
- [2] Van Tassel, D.L; Roberts, N; Lewy, A; O'Neill S.D. (2001). *Journal of pineal research* 31(1), 8-15.



Method for speciation analysis of chromium in natural waters

Machado, L O R^{1*}; Ferreira, S L C^{1,2}

1. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia, 40170-290, Brazil.
2. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, INCT, de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brazil.

*e-mail: luana.ormachado@hotmail.com

Chromium is an element found in water, soil and air. In surface natural waters, as lakes and rivers, it can occur an increase in concentration of chromium due to many anthropic activities, mainly industrial ones.

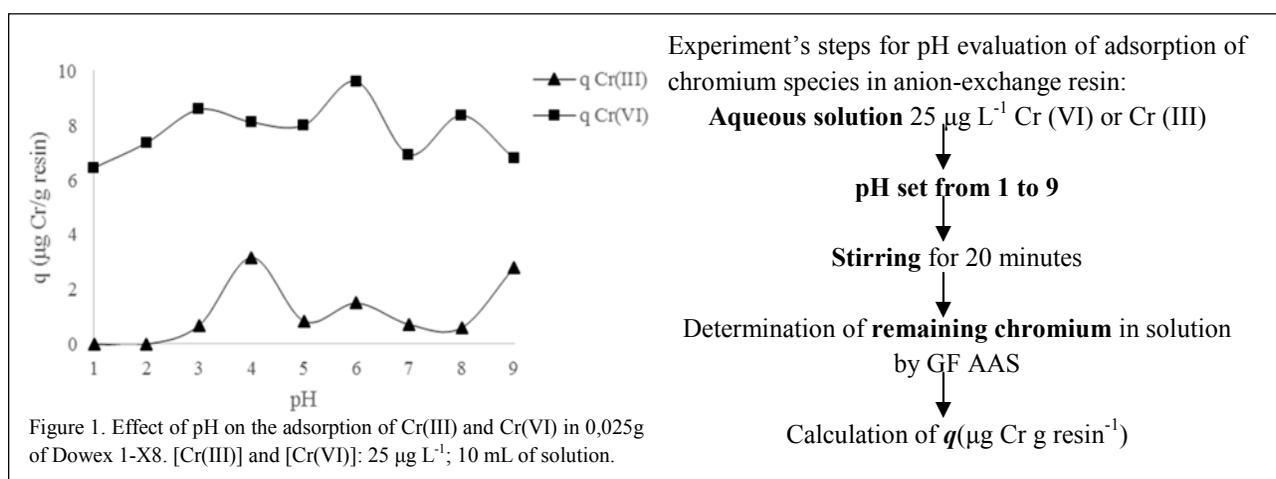
Trivalent and hexavalent are the oxidation states of chromium in waters and the toxicity of these species are different for the environment and also for human health. Cr (III) is required for biological mechanisms, while Cr (VI) is carcinogenic and can damage biota. This way, speciation analysis of chromium in waters became an environmental necessity, since the Brazilian legislation does not establish limits of chromium for the different species in natural waters [3]. Between a variety of techniques proposed for separation and preconcentration of chromium, the employment of ion-exchange resin has been established as a concrete alternative to separate the anionic and cationic forms of this metal. [1, 2].

In this study, the anionic exchange resin Dowex 1-X8 was treated with hydrochloric acid and sodium hydroxide, both 1 mol L⁻¹, to change the ion-exchanger to ROH form. In order to evaluate the conditions of chromium's species adsorption on Dowex 1-X8, the pH effect was studied submitting 10 mL of aqueous solutions containing 25 µg L⁻¹ of Cr (VI) or Cr (III) in different pH values, ranging from 1 to 9, to contact with approximately 0,025 g of dry treated resin. The concentration of chromium in the solutions after stirring for 20 minutes was determined by GF AAS.

The results demonstrated that the amounts of chromium species adsorbed on the resin (q) were higher for Cr (VI) considering that this resin is anionic. However, for the pH range of 1-2 the chromium(VI) adsorption is maximum and for chromium(III) is minimum. This way, a method for speciation analysis of chromium in natural water has been proposed using this pH range.

References

- [1] Kim, M.(2009). *SpectrochimicaActa Part B*, 64, 500-505.
- [2] Shi, T. (2009). *Jornal of hazardous Materials*, 161, 900-906.
- [3] BRASIL. *Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011.*



Composición química de *Costusspiralis* (Jacq.) Roscoe

García, T. A.; Amorim, J. M.; Faraco, A. A. G.; Braga, F. G., Coelho, M. M., Castilho, R. O*.

Departamento de Productos Farmacéuticos, Universidad Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil

*e-mail: rocastilho40@gmail.com

Costusspiralis, conocida popularmente en Brasil como la cana do brejo, se utiliza tradicionalmente para tratar la enfermedad renal [1]. Estudios anteriores describen la actividad anti-urolitíaca y anti-inflamatorias propiedades de *C. spiralis* [2,3].

Las hojas secas y pulverizadas de *Costusspiralis* se sometieron a la percolación con etanol 96 GL. En el extracto etanólico obtenido (EECS) reveló la presencia de saponinas, flavonoides, taninos, triterpenos y esteroides para CCF utilizando reactivos específicos. El EECS se sometió a cromatografía en columna de gel de sílice para producir 9 fracciones. La fracción de hexano (DCM) se sometió a CCF preparativa utilizando diclorometano como eluyente para dar el ácido ursólico que se identificó por CCF con la sustancia de referencia.

La fracción de acetato de etilo: metanol (EtOAc: MeOH) se purificó mediante extracción sólido-líquido con acetato de etilo y metanol. La fracción metanólica obtenida se fraccionó por HPLC preparativa-FR para obtener flavona C-diglicósido, escafósido. La misma fracción se analizó por HPLC-DAD acoplada a espectrometría de masas (MS) en el modo de ionización positivo. Sobre la base de la fragmentación observado fue identificado tamarixetina 3-O-neohesperidoside, descrito por Antunes *et al.* [4] y el nuevo flavona apigenina-6 C-β-D-glucopiranosil-8-C-α-L-arabinopiranosido (escafósido). La identificación fue apoyada por el escafósido 1D y 2D 1 H NMR y 13 de C RMN, HPLC-MS, los métodos químicos y la comparación con los datos físicos y espectrales informo.

Este es el primer informe sobre la ocurrencia de escafósido y ácido ursólico en familia Costaceae. Escafósido y sus isómeros son conocidos por su actividad anti-inflamatoria [5] y efecto preventivo contra los cálculos renales [6]. En conclusión, los resultados aquí presentados confirman el uso popular de *Costusspiralis* y muestran que flavonas y flavonoles glicosilados representan los compuestos principales clases de esta especie y parecen contribuir a su actividad biológica.

Referencias

- [1] Correa, M. P. *Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas*. 1926. Imprensa Nacional.
- [2] Viel, T. A. *et al.* 1999. *J Ethnopharmacol*, 66, 193-198.
- [3] Silva, B. P.; Parente, J. P. 2004. *Z Naturforsch*, 59c, 81-85.
- [4] Antunes, A. S. *et al.* 2000. *Fitoterapia*, 71, 507-510.
- [5] Melo, G. O. *et al.* 2005. *Planta Med*, 71, 362-363.
- [6] Kubo, T. *et al.* 1989. Japanese patent Application: JP 88-132874 19880601.



Análisis de imidacloprid en cultivos de girasol mediante UHPLC MS/MS

*Michlig, M.; Magni, F.; Romero, K.; Demonte, L.; Beldoménico, H., Repetti, M. R. **

PRINARC - Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

*e-mail: mrepetti@fiq.unl.edu.ar

Los neonicotinoides son relativamente una nueva clase de insecticidas que tienen un modo de acción común que afecta el sistema nervioso central de insectos. Estudios sugieren que los neonicotinoides pueden translocar al néctar de plantas y flores tratadas y esto representa un riesgo potencial para insectos polinizadores. En Argentina, el imidacloprid es ampliamente utilizado en tratamientos de semillas de girasol para su protección.

El objetivo del proyecto fue determinar la translocación de imidacloprid en polen y nectarios florales de girasol. De esta manera, fueron llevadas a cabo pruebas a campo durante dos años, para ello se plantaron tres parcelas: un control sin imidacloprid; y semillas tratadas con dos diferentes dosis de imidacloprid (Imida Nova 60): 600 cc/100 kg de semilla (Tratamiento I) y 1200 cc/100kg de semilla (Tratamiento II).

La metodología analítica, basada en la técnica QuEChERS, fue optimizada y validada. La optimización para 0,5 g de muestra (polen y nectarios) fue necesaria para alcanzar los bajos niveles de detección requeridos. Luego de la preparación de la muestra, los extractos fueron evaluados empleando un sistema UHPLC-MS/MS.

Se hallaron residuos de imidacloprid en ambas muestras. El nivel más alto de imidacloprid fue determinado en nectarios florales con concentraciones > a la dosis letal para exposición crónica en abejas. Los resultados permiten inferir la exposición potencial de los polinizadores, incluso para dosis de imidacloprid indicadas por la etiqueta. Se están llevando a cabo los ensayos del tercer año.

Referencias

- [1] Kamel, A. 2010. *J. Agric. Food Chem*, 58 (10), 5926-5931.
- [2] Tanner, G.; Czerwenka, C. 2011. *J. Agric Food Chem.*, 59, 12271-12277.
- [3] Lacina, O.; Zachariasova, M.; Urbanova, J.; Vaclavikova, M.; Cajka, T.; Hajslova, J. 2012. *Journal of Chromatography A*, 1262, 8-18.

Determinación de profenos en aguas residuales mediante CG-MS

Bianco, M.V.; Menestrina, F.; Acquaviva, A.; Castells, C.*

LIDMA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115 s/n, C.P 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

*e-mail: biancomariavictoria5@gmail.com

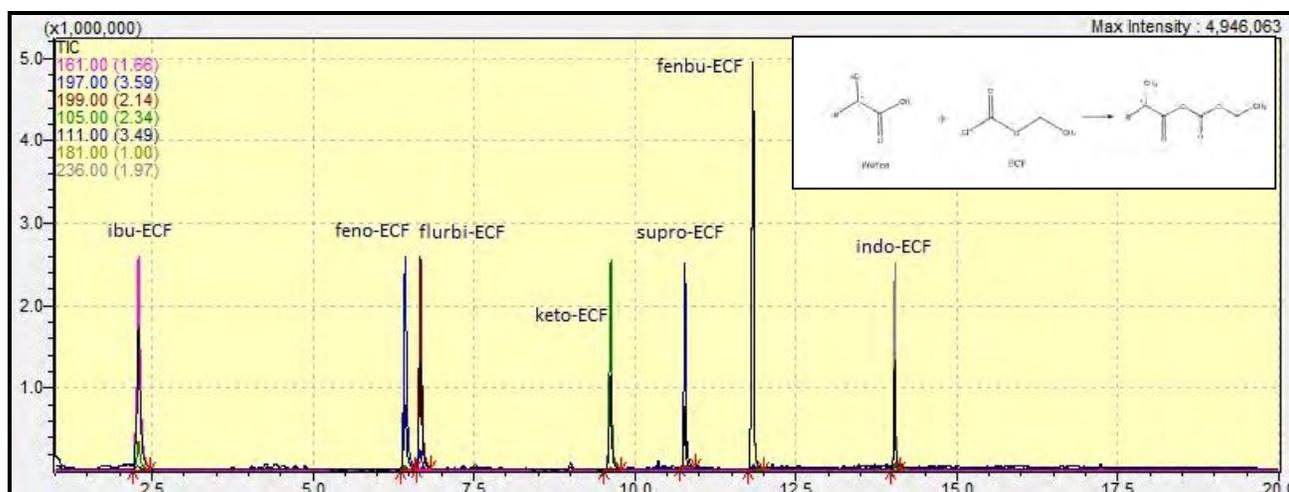
Los profenos o ácidos aril-2-propionicos pertenecen a un grupo de antiinflamatorios no esteroides (AINEs) de amplio uso. Estos compuestos son de particular interés ya que la presencia de restos de estos en las aguas residuales constituyen parte de los llamados contaminantes emergentes. Se han detectado muchos de estos compuestos en las aguas superficiales y subterráneas, existiendo estudios sobre los efectos acumulativos y tóxicos en los peces, los cuales advierten que a medio o largo plazo podrían producir efectos perjudiciales sobre la fauna acuática y sobre la salud humana.

La determinación de los profenos puede ser llevada a cabo utilizando cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masas (GC-MS). Para ello es necesario derivatizar los profenos para aumentar su presión de vapor y convertirlos en compuestos volátiles. La etapa de derivatización en cromatografía gaseosa generalmente consume la mayor parte del tiempo del procedimiento analítico, utilizan reactivos no polares, y ocurren en múltiples etapas. El uso de cloroformatos de alquilo como reactivos derivatizantes tienen diversas ventajas, entre las cuales se destaca ser una reacción sencilla, de una sola etapa, que ocurre en medio acuoso y a temperatura ambiente, y que alcanza su máxima eficiencia en solo unos segundos [1,2]

El objetivo de este trabajo fue el desarrollo de un método analítico rápido, sencillo y sensible para la detección y cuantificación simultánea de siete profenos: ibuprofeno, fenoprofeno, flurbiprofeno, ketoprofeno, suprofeno, fenbufeno e indoprofeno en muestras de aguas residuales. Se desarrolló la optimización de las condiciones de la reacción de derivatización, mediante el uso de distintos cloroformatos de alquilo y alcoholes, como así también la etapa de preconcentración de las muestras. Por último, se establecieron las cifras de mérito del método.

Referencias

- [1] Cheong Hoon Lee, Yujin Shin, Min Woo Nam, Kyung Min Jeong, Jeongmi Lee, (2014) *Talanta*, 129 552-559.
[2] Husek, P (2008) *J.Chromatogr. A*, 1186, 391-400.



Enantioseparación de derivados volátiles de aminoácidos por cromatografía de gases empleando una columna quiral de Lipodex E

Menestrina, F^{*}; Osorio Grisales, J; Castells, C

LIDMA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115 s/n, C.P 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

*e-mail: menestrinafiorella@quimica.unlp.edu.ar

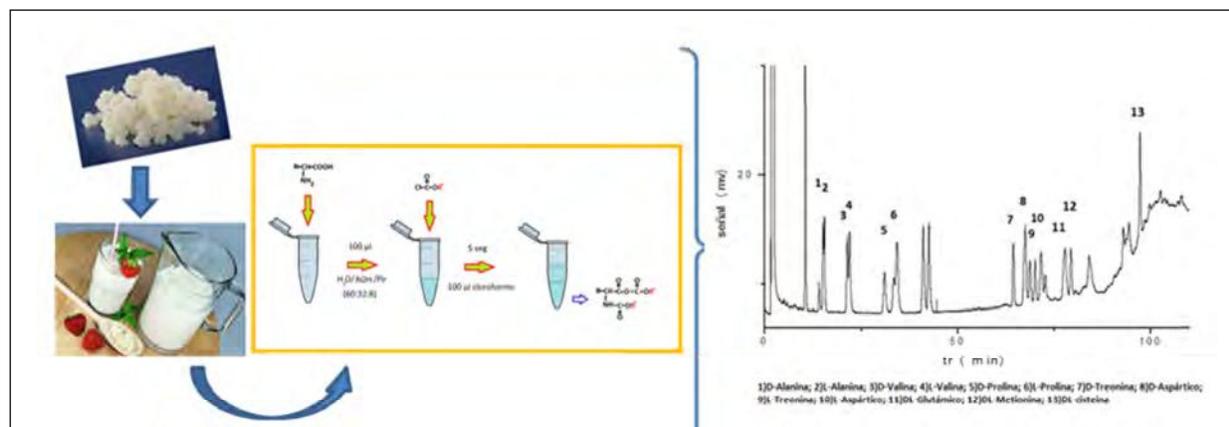
El análisis de D-aminoácidos tiene importancia para la industria alimenticia a fin de comprender los cambios que sufren los alimentos con los distintos procesos tecnológicos y su impacto en su valor nutricional. Entre los alimentos fermentados, el kéfir es un producto que posee calidad nutricional y tiene demostrados beneficios para la salud. Estos incluyen propiedades restauradoras de la flora bacteriana y la mucosa del estómago, reducción de los síntomas de intolerancia a la lactosa, y estimulación del sistema inmune entre otros[1]. Por esto resulta interesante realizar una caracterización de los aminoácidos presentes en él y su variabilidad durante los procesos de preparación y conservación a los que es sometido.

La cromatografía de gases es una técnica rápida, eficiente y económica para el análisis de compuestos volátiles. La separación y análisis enantiomérico de los aminoácidos puede ser llevado a cabo por cromatografía gaseosa, si previamente son derivatizados para convertirlos en analitos volátiles. La derivatización introducida por Husek[2], consiste en el tratamiento de los aminoácidos con una mezcla de cloroformiato-alcohol-piridina, para obtener los N(O,S)-alquilalcoxicarbonil ésteres de aminoácidos. Este método ofrece muchas ventajas debido a que es una reacción de una sola etapa, se produce en medio acuoso con lo cual el análisis puede realizarse directamente en la matriz acuosa, es prácticamente instantánea y se produce a temperatura ambiente en condiciones suaves. La enantioseparación y determinación de aminoácidos puede llevarse a cabo empleando columnas conteniendo fases estacionarias quirales. En este trabajo se propone el uso de una columna comercial de Lipodex E (octakis(3-O-butanoil-2,6-di-O-n-pentil)- γ -ciclodextrina).

El objetivo de este trabajo fue evaluar y comparar críticamente el resultado de emplear distintas combinaciones de cloroformiatos de alquilo y alcoholes para incrementar la señal cromatográfica, obtener el máximo número de aminoácidos derivatizados que puedan ser enantioméricamente resueltos, eluirlos a las menores temperaturas posibles y en tiempos de análisis razonables. Para esto se optimizaron condiciones de reacción, y de separación cromatográfica. Estas condiciones fueron luego aplicadas al análisis de la composición de aminoácidos en muestras de kéfir[3].

Referencias

- [1] Guzel-Seydim, Z. B., Kok-Tas, T., Greene, A. K., Seydim, A. C. (2011) *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 261-268
- [2] Husek, P., (1991) *J.Chromatogr. A*, 552, 289-299
- [3] Menestrina, F., *Enantioseparación de derivados volátiles de aminoácidos por cromatografía de gases empleando una columna quiral de Lipodex E*. (2012), Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas.



Desarrollo de columnas capilares monolíticas quirales con base en tris(3,5-dimetilfenil carbamato) de celulosa como fase estacionaria para micro-HPLC.

Echevarría, R.N.*; Keunchkarian, S.; Castells, C.B.; Reta, M.

LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

*e-mail: rominaechevarria@quimica.unlp.edu.ar

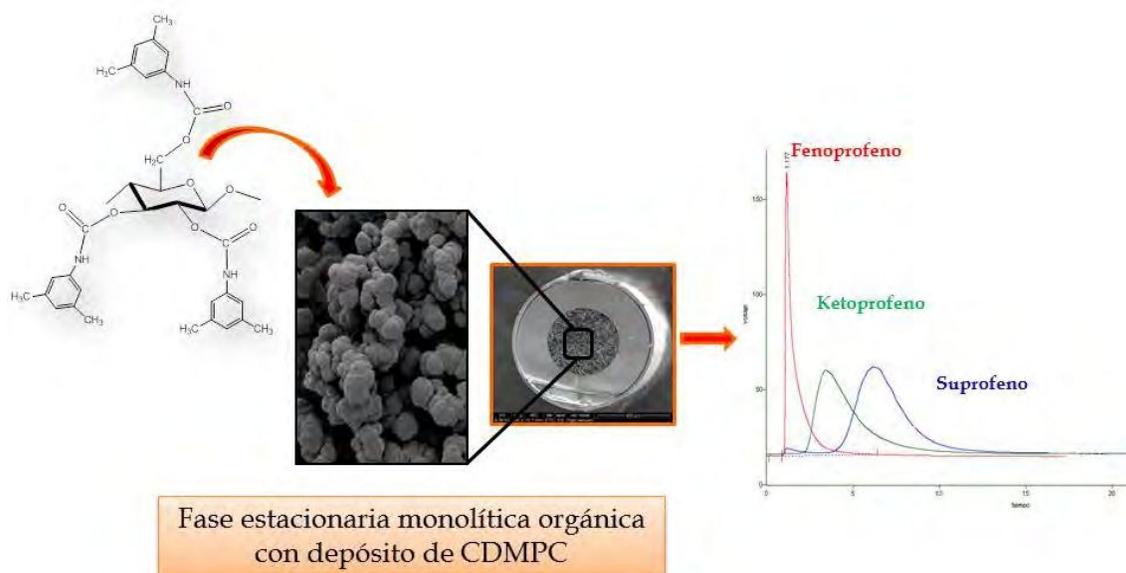
El desarrollo de métodos enantioseparativos ha recibido una gran atención en las últimas décadas. Las separaciones a microescala basadas en columnas capilares son preferidas en química analítica debido al menor costo, mayor velocidad de separación, mejor eficiencia y reproducibilidad [1]. Los polisacáridos han ocupado un lugar único como selectores quirales adsorbidos o ligados al soporte para la separación de un gran número de compuestos quirales [2]. Entre los numerosos derivados de polisacáridos naturales que han sido estudiados, los fenilcarbamatos tanto de celulosa como de amilosa han mostrado la mejor capacidad de reconocimiento quiral [3, 4].

Se prepararon columnas capilares monolíticas mediante polimerización *in situ* de hidroxietilmetacrilato y etilendimetacrilato en diferentes mezclas de solventes porogénicos. Los monolitos se prepararon en tubos de sílice de 400 μm d.i. previamente tratados para permitir la unión covalente del polímero a la pared del tubo. Los lechos obtenidos mostraron buenas estabilidades mecánicas y permeabilidades, las cuales fueron evaluadas midiendo la caída de presión en función de la velocidad lineal de la fase móvil (mezcla de metanol y agua). Las fases estacionarias monolíticas se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) e Isotermas de Adsorción (BET). Se observaron monolitos de morfología homogénea, empaquetados de manera uniforme y ordenada con la presencia de macro y mesoporos característicos de estas estructuras y de gran área superficial.

Estas columnas capilares monolíticas se modificaron mediante adsorción física con el derivado del polisacárido tris(3,5-dimetilfenil carbamato) de celulosa (sintetizado en nuestro laboratorio) para la enantioseparación mediante microHPLC de compuestos de interés farmacológico y ambiental. Se estudiaron los distintos efectos físicos y químicos del recubrimiento con el polisacárido sobre la performance y selectividad cromatográfica, obteniéndose tiempos de análisis razonables.

Referencias

- [1] T.J. Ward, K.D.Ward, (2012) *Anal.Chem.* 84 626.
- [2] T. Ikai, C. Yamamoto, M. Kamigaito, Y. Okamoto, (2008) *J. Chromatogr. B* 875 2.
- [3] Y. Okamoto, E. Yashima, (1998) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37,1021-1043.
- [4] E. Yashima, C. Okamoto, Y. Okamoto, (1998), *Synlett* 344.



Alcaloides de la familia de *Cinchona* como selectores quirales en cromatografía de líquidos. Estudio de las variables que inciden sobre la enantioseparación de α -aminoácidos

Echevarría, R.N.^{* 1}; Franca, C.A.²; Castells, C.B.¹; Keunchkarian, S.¹

1. LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos), Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata
2. CEQUINOR (Centro de Química Inorgánica), Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata

*e-mail: rominaechevarria@quimica.unlp.edu.ar

La mayoría de los compuestos naturales están formados por unidades constitutivas ópticamente activas, con información estereoquímica que aporta especificidad a los procesos bioquímicos. En particular, los enantiómeros de aminoácidos están involucrados en numerosos procesos bioquímicos, como por ejemplo en la transmisión nerviosa [1], por lo que el desarrollo de estrategias que permitan su resolución enantiomérica es un continuo desafío en el ámbito de las separaciones analíticas.

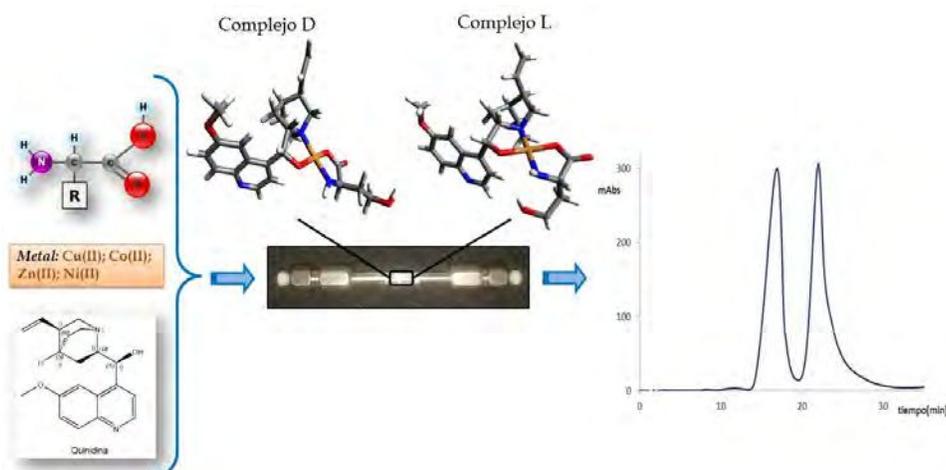
Los alcaloides de *Cinchona* son productos naturales conocidos por su eficacia terapéutica especialmente contra la malaria. En cromatografía de líquidos se utilizaron principalmente los carbamatos de quinina y de quinidina [2], así como también quinina y cinconidina sin derivatizar [3] como constituyentes de fases estacionarias quirales (FEQs) al ser unidos covalentemente a un soporte sólido. Estas FEQs se utilizaron siempre como intercambiadoras de iones. Más recientemente se propusieron exitosamente los quelatos de Cu(II) formados por los alcaloides quinina (QN) o quinidina (QD) como selectores quirales en fase móvil para la separación enantiomérica de α -aminoácidos por cromatografía de intercambio de ligandos quiral (CILQ) [4].

El objetivo del presente trabajo fue estudiar sistemáticamente las variables cromatográficas que inciden sobre la retención y la enantioselectividad de α -aminoácidos nativos en la modalidad de CILQ. Se utilizó una columna no quiral convencional (C18) y como fase móvil mezclas hidro-orgánicas de diferente pH (8 a 10) con distinta proporción de solvente orgánico (5, 10 y 20% de metanol) conteniendo cantidades equimolares (0,5mM) de alcaloide (QN o QD) y de un catión de transición como Cu(II), Co(II), Zn(II) o Ni(II).

Finalmente se aplicó un modelo semiempírico extendido, PM6-DH+ que permitió calcular energías de formación y proponer la geometría de los quelatos mixtos diastereómeros formados entre las formas D o L de los α -aminoácidos y el selector quiral (QN o QD) mediados por el catión metálico divalente.

Referencias

- [1] Pellicciari, R.; Marinozzi, M.; Macchiarulo, A.; Fulco, M.C.; Thomsen, C. (2007) *J. Med. Chem.*, 50, 4630
- [2] Lindner, W.; Gyimesi-Forrás, K.; Kőkösi, J.; Szász, G.; Gergely, A. (2004) *J. Chromatogr. A*, 1047, 59
- [3] Keunchkarian, S.; Osorio Grisales, J.; Padró, J.M.; Boeris, S.; Castells, C.B. (2012) *Chirality*, 24, 512
- [4] Keunchkarian, S.; Franca, C.A.; Gagliardi, L.G.; Castells, C.B. (2013) *J. Chromatogr. A*, 1298, 103



Cuantificación de trazas de ibuprofeno mediante HPLC con detección por fluorescencia

Berneri, M.J.^{1, 2,4*}; Miranda, A.O.¹; Mastrantonio, G.E.^{3,4}

1. Área de Salud Pública Veterinaria. EEA INTA Anguil. Ruta Nacional N° 5 KM 580 CP (6326) Tel: (02954) 495057 int. 419. La Pampa.
2. Área de Toxicología, Departamento de Química, Fac. Cs. Exactas y Naturales UNLPam. Av. Uruguay 151-CP (6300) Santa Rosa-La Pampa, Tel/Fax: (02954) 425166/432535.
3. Área de Toxicología, Departamento de Ciencias Biológicas, Fac. Cs. Exactas UNLP. Calle 115 y 47 - CP (1900) La Plata - Buenos Aires, Tel/Fax: (0221) 4714527/4846173.
4. Unidad Plapimu-Laseisic (CIC-UNLP). Camino Centenario e/ 505 y 508- CP (1897) M B Gonnet- Buenos Aires, Tel (0221) 4846173/4714527

*e-mail: bernerijimena@gmail.com

La presencia de fármacos como contaminantes ambientales es una nueva problemática que ha dirigido esfuerzos a la cuantificación de éstos en diferentes matrices (suelos, aguas, efluentes) para la evaluación de los riesgos por exposición a la biota a dosis pequeñas pero constantes, por lo que se los ha denominado contaminantes emergentes [1]. Entre estos fármacos, el ibuprofeno podría representar uno de los riesgos más importantes, tanto por su ecotoxicidad demostrada, como por su presencia ubicua en aguas residuales urbanas [2]. Los valores de ibuprofeno encontrados en aguas superficiales han sido de entre 0,369 y 1360 µg/L [3,4] y en efluentes cloacales de entre 0,05 y 12100 µg/L [4,5].

En este trabajo se propone un sistema de derivatización del ibuprofeno, aprovechando su función carboxilo, mediante el 9-clorometil antraceno, reactivo fluorescente ya utilizado para la detección de otros ácidos orgánicos en condiciones anhidras [6,7]. Se ensayaron diferentes condiciones de reacción (tiempo, temperatura, proporción de reactivos, estabilidad del conjugado) y cromatográficas (fase móvil, comportamiento espectroscópico) para establecer parámetros generales de derivatización. Este sistema podría ser acoplado luego a un procedimiento preanalítico de extracción y preconcentración adecuado.

Para la medida directa, sin preconcentración desde la muestra, el límite de detección alcanzado es de 50 µg/L y el de cuantificación de 150 µg/l, mejorando cinco veces la cuantificación por fluorescencia directa [8] y en dos órdenes de magnitud las medidas por UV. El sistema muestra ser suficientemente robusto y sus productos estables para establecerse como variante de detección y cuantificación de trazas de ibuprofeno en aguas provenientes de cuerpos ambientales o en efluentes urbanos, debiendo evaluar el efecto matriz en cada caso. La variante de utilizar un detector de fluorescencia, posibilitaría la implementación de medidas sistemáticas mediante una metodología que, aunque laboriosa, poco onerosa y suficientemente sensible para los propósitos planteados.

Referencias

- [1] Barceló, D. *Emerging pollutants in water analysis, Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22, 10.
- [2] Fent, K; Weston, A; Caminada, D. *Ecotoxicology of human pharmaceuticals, Aquatic Toxicology*, 2006, 76, 122-159.
- [3] Santos, J. L; Aparicio, I; Callejón, M; Alonso, E. *Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-years period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164, 1509- 1516.
- [4] Santos, J.L; Aparicio, I; Alonso, E. *Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain), Environment International*, 2007, 33, 596-601.
- [5] Andreozzi, R. *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, Chemosphere*, 2003, 50, 1319-1330.
- [6] Korte, W.D. *9-(Chloromethyl)anthracene: a useful derivatizing reagent for enhanced ultraviolet and fluorescence detection of carboxylic acids with liquid chromatography, J.Chromatografic*, 1982, 243, 153-157.
- [7] Lawrence, J.F; Roussel, S.; Ménard, C. *Liquid chromatographic determination of okadaic acid and nophysistoxin-1 in shellfish after derivatization with 9-chloromethylanthracene, J.Chromatografic A*, 1996, 721, 359-364.
- [8] Santos, J. L; Aparicio, I; Alonso, E; Callejón, M. *Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detectors, AnalyticaChimicaActa*, 2005, 550,116-122.

Diseño de un sistema de análisis de flujo cromatográfico de baja presión. Aplicación en la separación y determinación de sulfonilureas.

Gonzalez, N; Llamas, N; Acebal, C*

INQUISUR (UNS-CONICET)-Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Avenida Alem 1253, B8000CPB, Bahía Blanca, Argentina.

*e-mail: cacebal@uns.edu.ar

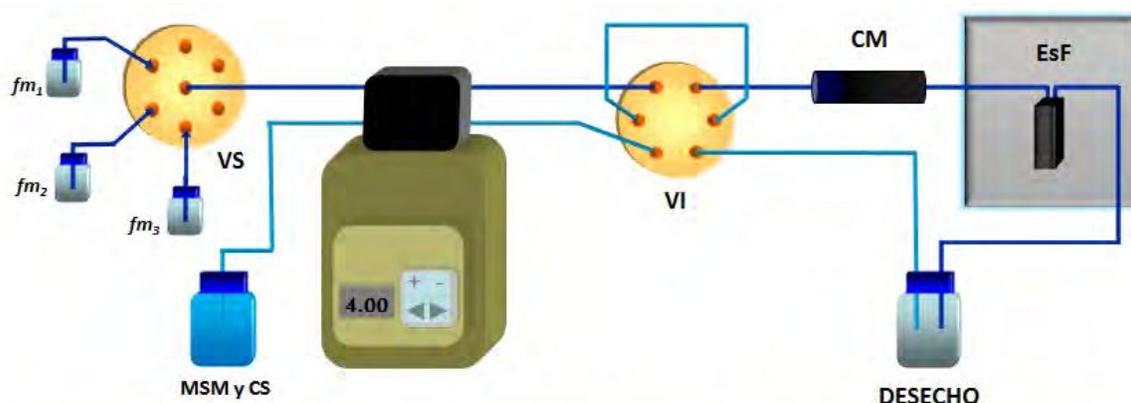
Recientemente, la utilización de columnas monolíticas en el desarrollo de métodos cromatográficos ha posibilitado la reducción del tiempo de análisis sin disminuir la resolución de los picos. Esto es debido principalmente a la estructura de poros bimodal de las columnas monolíticas basada en mesoporos, que proporcionan una gran área superficial, y macroporos que permiten trabajar a elevados caudales sin aumentar la presión en el sistema. El uso de columnas monolíticas de pequeña longitud ha permitido, además, el desarrollo de metodologías analíticas automatizadas, empleando los sistemas de propulsión utilizados normalmente en metodologías de flujo de baja presión [1, 2].

El objetivo de este trabajo fue diseñar un sistema de Análisis por Inyección en Flujo (FIA) simple, capaz de llevar a cabo separaciones cromatográficas, que explote las ventajas inherentes a las metodologías de flujo de baja presión (alta velocidad de muestreo, bajo consumo de reactivos, y por lo tanto, reducción en la cantidad de residuos generados, y bajo costo) con la capacidad de las columnas monolíticas de lograr una alta eficiencia en la separación, sin incrementar la presión en el sistema.

El sistema de flujo propuesto fue aplicado a la separación de dos herbicidas de la familia de las sulfonilureas: metsulfuron metil y clorsulfuron metil. Se empleó una columna monolítica de 2.5 cm de longitud y 4.6 mm de diámetro (Chromolith Flash RP-18e, Merck) protegida con el guarda columnas correspondiente, y se acopló al sistema entre la válvula de inyección y la celda de flujo colocada en el espectrofotómetro (λ_{trabajo} 225 nm). La separación se llevó a cabo isocráticamente, y se estudiaron las variables experimentales óptimas para lograr una separación adecuada sin incrementar la presión en el sistema: caudal (0.45 mL min^{-1}), composición de la fase móvil (acetonitrilo-agua, 60/40 v/v) y volumen de muestra a inyectar ($10 \mu\text{L}$).

Referencias

- [1] Šatinský D, Solich P, Chocholouš P, Karlicek R (2003). *Analytica. Chimica Acta*, 499, 205–214.
[2] Gonzalez-San Miguel, H, Alpizar-Lorenzo, J, Cerdà-Martín, V (2007) *Talanta* 72, 296–300.



MSM: metsulfuron metil; CS: clorsulfuron metil; fm_1 , fm_2 , fm_3 : fases móviles empleadas para la optimización; VS: válvula de selección; VI: válvula de inyección; CM: columna monolítica; EsF: espectrofotómetro

Análisis de péptidos y nucleósidos por electrocromatografía capilar empleando nanopartículas poliméricas como fase pseudoestacionaria

Grela, D¹; Collazo, D¹; Vizioli, N^{1,2*}

1. Cátedra de Química Analítica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, C1113AAD Ciudad de Buenos Aires.
2. Instituto de Química y Fisicoquímica Biológicas, IQUIFIB, UBA-CONICET, Junín 956, C1113AAD Ciudad de Buenos Aires.

*e-mail: nvizioli@ffyba.uba.ar

La electrocromatografía capilar (CEC) es una técnica separativa que combina la alta eficiencia de la electroforesis capilar y la selectividad de la cromatografía líquida de alta performance (HPLC). Generalmente, la CEC es llevada a cabo utilizando columnas empacadas, monolíticas o de tubo abierto. Sin embargo, el empleo de fases pseudoestacionarias (PSP) ha resultado una interesante alternativa, con las ventajas de no requerir empacado ni fritas. Las PSP aportan sitios de interacción y se mueven con (o contra) la fase móvil. Mediante el uso de PSP, la fase es continuamente reemplazada y para cada análisis se utiliza una columna enteramente renovada, lo que minimiza la necesidad de cambio de columna y evita la contaminación asociada a las matrices complejas, como ser las muestras biológicas [1,2].

En este trabajo se presenta un método que utiliza nanopartículas poliméricas como PSP en CEC con detección de absorbancia en el ultravioleta. Las nanopartículas fueron preparadas mediante polimerización-precipitación de ácido metacrílico y etilenglicoldimetacrilato a 60° C, utilizando peróxido de benzoilo como iniciador. La reacción fue monitoreada por espectroscopía infrarroja. El producto se caracterizó por dispersión de luz dinámica y microscopía electrónica de transmisión. Para los ensayos por CEC, las nanopartículas se utilizaron adicionadas en la muestra, como aditivo en el electrolito de corrida (fase móvil), o bien, realizando un llenado parcial del capilar de separación previo a la introducción de la muestra. El electrolito consistió en una solución de acetonitrilo: buffer fosfato de sodio 20 a 50 mM, ajustado a pH entre 3,0 y 7,5 con trietanolamina, 9:1, v/v. El voltaje aplicado varió entre 10 y 20 kV, y la corriente generada en cada caso fue constante durante todas las corridas. Fue posible la separación, aunque incompleta, de los nucleósidos adenosina, guanidina, timidina y citidina. La repetibilidad se evaluó en función del RSD del tiempo de migración resultando inferior a 4% (n=5).

Por otra parte se logró separar una mezcla de cinco péptidos sintéticos (bradiquinina, angiotensina I, hormona liberadora de la hormona luteinizante, oxitocina y metionin-encefalina) usando una suspensión de partículas en el electrolito constituido por acetonitrilo: solución de ácido fosfórico 25 mM, ajustado con trietanolamina a pH 3,3, 9:1, v/v. La repetibilidad del tiempo de migración fue inferior a un RSD de 3% (n=5). El método fue aplicado al análisis de un tripsinado de seroalbúmina bovina observándose un aumento de la resolución para los péptidos más básicos.

Las nanopartículas estudiadas demostraron ser una útil herramienta para mejorar la eficiencia de separación en el análisis por CEC de biomoléculas tales como péptidos y nucleósidos.

Referencias

- [1] Nilsson, C, Birnbaum, S, Nilsson S (2011). *Electrophoresis*, 32, 1142-1147.
- [2] Iacob, BC, Bodoki, E, Oprean, R (2014). *Electrophoresis*, 35, 2722-2732.

Determinación de cationes inorgánicos por CE utilizando detección UV indirecta en muestras de alta fuerza iónica

Lancioni, C.; Aspromonte, J. A.; Tascon, M.; Gagliardi, L. G.

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Universidad Nacional de La Plata, Calle 115 esq. 47 (1900), La Plata, Argentina.

*e-mail: leogagliardi@quimica.unlp.edu.ar

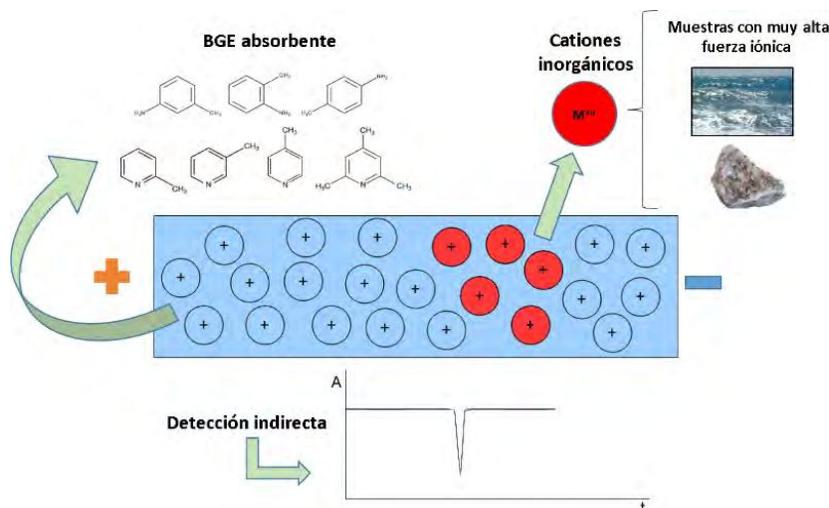
La electroforesis capilar (CE) es un método de análisis reconocido por sus altas eficiencias de separación, cortos tiempos de análisis y muy baja cantidad de residuos, lo que la convierte en una técnica limpia, económica y conveniente.

Estas características convierten a la CE en una técnica deseable para el análisis de todo tipo de análisis, entre ellas a los iones inorgánicos. Sin embargo, para estos fines se presentan ciertos inconvenientes. Por un lado, la mayoría de estos analitos no absorben en el UV/visible que es el detector que equipan por defecto los equipos de CE y, por lo cual, debe desarrollarse un método de detección indirecta que permita obtener eficiencias de separación y LODs aceptables. Por otra parte, debido a que la separación ocurre en un medio electrolítico (background electrolyte, BGE) el cual tiene a cargo el transporte de cargas (corriente) y el establecimiento del campo eléctrico, al analizar muestras de alta fuerza iónica los analitos no migran como entidades “invisibles” para el campo eléctrico sino que toman parte del transporte de carga y por ello las bandas se ensanchan deteriorando o incluso destruyendo la separación. Por lo tanto, la posibilidad de analizar cationes inorgánicos en muestras de elevada fuerza iónica tales como agua de mar o productos de digestiones ácidas se convierte en el mayor inconveniente. En literatura no han sido reportados trabajos cubriendo ambos aspectos a la vez: o bien realizan análisis por detección UV indirecta en muestras muy diluidas con analitos a muy bajas concentraciones [1], o bien analizan muestras de altas fuerzas iónicas con analitos altamente absorbentes [2].

En este trabajo se propone formular un BGE que emplee un único catión absorbente como cromóforo que, desplazado por electroneutralidad genere picos negativos permitiendo la detección de cationes. Se utiliza un pH compatible con CE, un complejante para mantener todas las especies en solución a ese pH, pero no demasiado fuerte a efectos de no perjudicar la carga total ni la discriminación por tamaño requerida para la separación. Se evaluará el uso de p-toluidina y 2,4,6-trimetilpiridina como cromóforos, y ácido láctico como complejante débil. Dada la carga del cromóforo, se espera poder analizar los elementos mayoritarios monovalentes (Na^+ , K^+) y divalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2} y Mn^{+2}) en distintas muestras, tanto en digeridos de roca resuspendidas como en muestras de agua de distintos orígenes aplicándoles el mínimo pretratamiento posible.

Referencias

- [1] Shi, Y., J. S. Fritz, *J. Chromatogr. A* 1993, 640, 473–479.
[2] Doble, P., P. R. Haddad, *J. Chromatogr. A* 1999, 834, 189–212.



Una nueva aplicación del Método Extrapolativo con Estándar Interno (EISM) en la cuantificación de Citrulina y aminoácidos metabólicamente relacionados derivatizados con FMOC-Cl y analizados por RPLC.

Acquaviva, A* ; Romero L; Castells, C

LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos), FCE, UNLP, calle 47 y 115, La Plata, Buenos Aires., Argentina.

*e-mail: aacquaviva@quimica.unlp.edu.ar

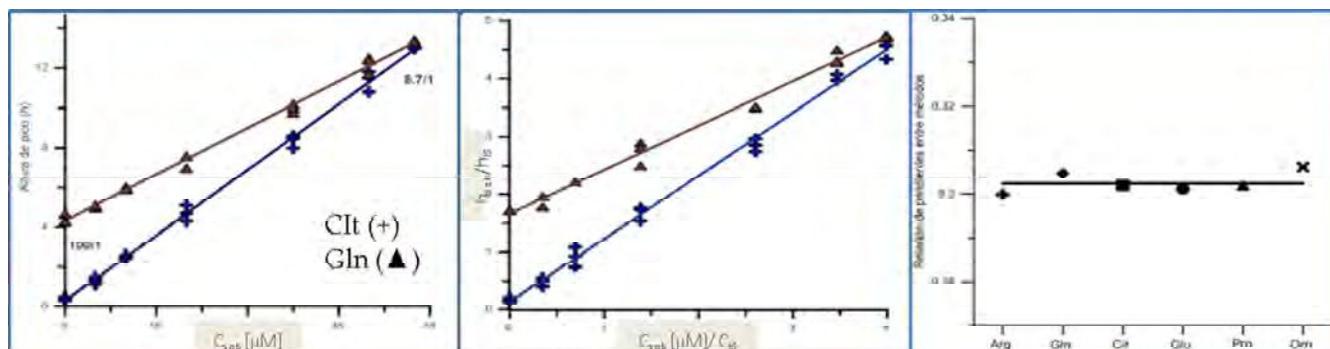
Este trabajo parte de resultados obtenidos de nuestro trabajo previo[1], donde se detalló la importancia del desarrollo de métodos para el análisis de aminoácidos que intervienen en enfermedades del intestino delgado (glutamina, L-arginina, citrulina, ácido glutámico, prolina y ornitina), y los resultados obtenidos tras la optimización de las condiciones de derivatización pre-columna empleando cloruro de 9-fluorenilmetiloxicarbonilo (FMOC-Cl), con el fin de alcanzar máximos rendimientos de reacción, tiempos de análisis reducidos y altos valores de reproducibilidad.

En este estudio, el objetivo fue analizar, a través de la determinación cuantitativa de aminoácidos libres en plasma humano por RPLC-DAD (utilizando una columna monolítica de Sílice C18: Chromolith Performance RP18 100x4.6 mm), cuál es el efecto de matriz y la cantidad de aminoácidos totales presentes en cada muestra cuando se hace necesario mantener una determinada relación entre reactivos ($[FMOC]/[AAs^T]$) para alcanzar una máxima eficiencia. Este estudio puede ser realizado variando la cantidad de FMOC, en busca de concentración y tiempo de reacción que proporcionen un rendimiento de reacción máximo y constante[2], o bien a través de la nueva metodología propuesta empleando uno de los métodos de calibración poco utilizado en calibraciones analíticas, el “Método Extrapolativo con Estándar Interno” (EISM) [3]. El uso de un IS dentro de una calibración por adiciones estándar suele ser empleado para estudios de recuperación[4].

La aplicación del EISM, empleando ácido 2-aminobutírico como IS una vez finalizada la derivatización de los analitos, nos permitió demostrar que la relación entre reactivos de derivatización y analito, no es un parámetro que tenga influencia significativa y que requiera ser exactamente fijado. Esto es fundamental para muestras en las que se desconoce el orden de concentración del analito en la muestra. De esta manera se demostró una novedosa aplicabilidad del EISM en la cuantificación de analitos que involucren reacciones de derivatización y en matrices complejas. El método EISM permite evaluar si el rendimiento de reacción no fue un limitante de la cuantificación y de la reproducibilidad.

Referencias

- [1] Acquaviva, A.; Romero, L.; Castells, C.; Ramis-Ramos, G.; Herrero-Martinez, J. M. (2014) *Anal. Methods*, 5830–5837.
- [2] Jámbor, a; Molnár-Perl, I. (2009) *J. Chromatogr. A*, 1216, 6218–6223.
- [3] Kościelniak, P. In *New Horizons and Challenges in Envi*; 2003, 110-129.
- [4] Romero, L.; Grisales, J. O.; Reta, M. (2010) *Talanta*, 81, 1431–1437.



Análisis multivariado de datos cromatográfico-espectroscópicos de segundo orden. Aplicación a la determinación de la composición enantiomérica de agroquímicos quirales

Padró, J.^{1*}; Di Loreto, H.²; Olivieri, A.³, Castells, C.¹

1. Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Fac. de Cs. Exactas. UNLP. Calle 47 y 115 (1900) – La Plata.
2. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Instituto de Química de Rosario (IQUIR-CONICET), Suipacha 531, Rosario S2002LRK, Argentina.
3. Laboratorio de Desarrollo Analítico de Agrofina S.A., Joaquín V. González 4977, (C1419AYK) CABA, Argentina.

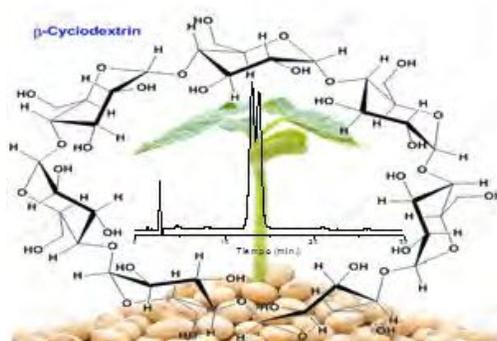
*e-mail: juanmpadro@quimica.unlp.edu.ar

El desarrollo de métodos analíticos para la separación y posterior análisis de composición enantiomérica en mezclas racémicas mediante HPLC quiral es usualmente largo, tedioso y costoso. Al no poder predecirse completamente la enantioresolución en las distintas fases existentes para la separación directa de una mezcla racémica en sus enantiómeros, resulta necesario probar distintos tipos de columnas quirales y fases móviles, con el fin de encontrar la mejor separación posible. Además, cuando se requiere determinar pureza enantiomérica, normalmente uno de los componentes de la mezcla racémica se encuentra a niveles menores al 1%, lo que requiere inyectar una gran concentración del componente mayoritario, ocasionando ensanchamiento de la banda cromatográfica, la cual puede solapar el pico minoritario si la resolución debida a la selectividad no es lo suficientemente grande. Cuando se obtienen datos de segundo orden, como los obtenidos al utilizar en HPLC un detector con arreglo de diodos (DAD), el uso de herramientas quimiométricas como los cuadrados mínimos parciales desdoblados (Unfolded Partial Least Square – U-PLS) permite obtener datos de calidad cuantitativa a partir de perfiles superpuestos aún en presencia de interferentes. Recientemente se utilizó el método multivariado U-PLS para obtener resultados cuantitativos de perfiles cromatográficos parcialmente solapados de fármacos, específicamente, profenos en tabletas comerciales [1,2].

En este trabajo se implementaron herramientas quimiométricas a perfiles cromatográficos de mezclas racémicas parcialmente separadas de pesticidas comúnmente utilizados para el control de la aparición de malezas y plagas, específicamente *RS*-fenoxaprop-*p*-ethyl y *RS*-lactofen con una columna quiral de permetil- β -ciclodextrina. Usando U-PLS, los perfiles de enantiómeros fuertemente solapados pudieron procesarse con éxito, con un error de predicción relativa inferior a $\pm 6\%$, sin requerir enantioresolución a línea base entre picos, incluso en condiciones cromatográficas desfavorables, es decir, cuando la señal estaba casi completamente superpuesta. El método propuesto será aplicado a la determinación de pureza enantiomérica en formulaciones comerciales.

Referencias

- [1] Padró, J.M.; Osorio-Grisales, J.; Arancibia, J.A.; Olivieri, A.C.; Castells, C.B., (2015). *J. Sep. Sci.*, 38 2423.
- [2] Osorio-Grisales, J.; Arancibia, J.A.; Castells, C.B.; Olivieri, A.C., (2012). *J. Chromatogr. B.*, 910, 78.





Sección Preparación de Muestras

Extracción con disco rotatorio como estrategia de clean-up en la determinación de fármacos en matrices líquidas de origen animal

Cañas, A^{1,2*}; Richter, P¹; Valdebenito, S².

1. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago, Chile.
2. Laboratorio de HPLC (Departamento de I+D), Veterquímica S.A., Casilla 83, Santiago, Chile.

*e-mail: acm@ciq.uchile.cl

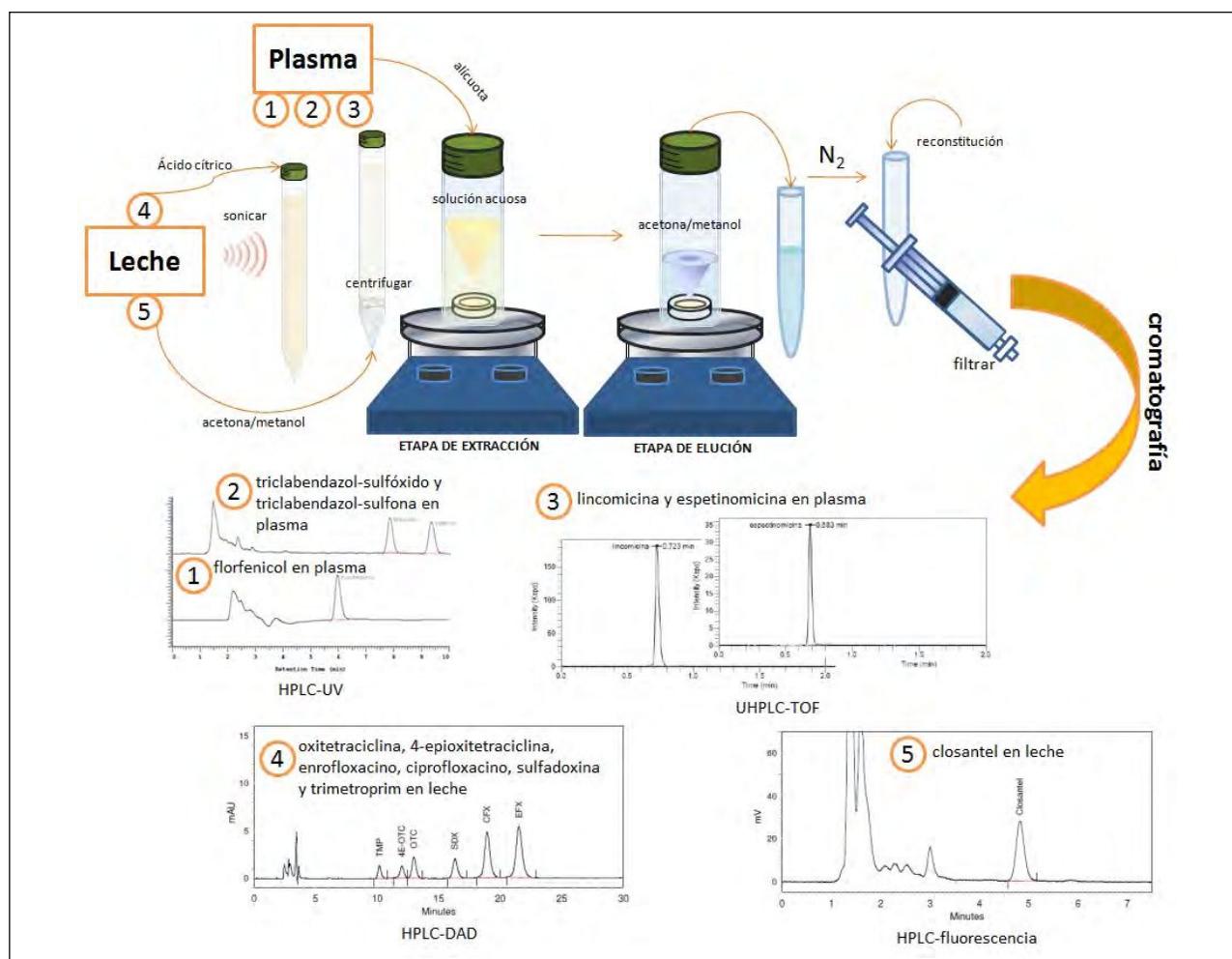
A nivel mundial, la productividad de la industria pecuaria depende de la utilización de fármacos de uso veterinario, utilizados para el control de enfermedades en animales de producción, como lo son los bovinos productores de carne o leche. En este contexto, la extracción por sorción con disco rotatorio (RDSE) es una técnica fácilmente aplicable a matrices líquidas de origen animal [1], como plasma y leche bovina, en la etapa de clean-up para la determinación de fármacos en concentraciones plasmáticas y residuales respectivamente, cuya cuantificación se realiza mediante cromatografía asociada a arreglo de diodos (DAD), fluorescencia o espectrometría de masas.

En esta investigación se resume la aplicación de la técnica RDSE para la determinación de concentraciones plasmáticas de los fármacos de uso veterinario florfenicol, triclabendazol (expresado como los metabolitos triclabendazol-sulfóxido y triclabendazol-sulfona), lincomicina y espetinomicina, cuantificados por HPLC-UV y UHPLC-TOF respectivamente. Por otro lado, en el caso de la matriz leche, se describe la determinación de concentraciones residuales de los antibióticos oxitetraciclina, 4-epioxitetraciclina, enrofloxacino, ciprofloxacino, sulfadoxina y trimetoprim y del antiparasitario closantel por HPLC-DAD y HPLC-fluorescencia respectivamente.

Agradecimientos: Proyecto FONDECYT 1140716 y Beca tesis doctorado en la industria 7813110007.

Referencias

- [1] Cañas, A., Richter P. (2014). *Anal Bioanal Chem*, 406, 2205-2213.



Metodología de digestión por microondas para la determinación de uranio y molibdeno en minerales por ICP-OES.

Attorresi, C.; Arias, M.J.; Servant R.*

Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, Gerencia Química, Av.Gral.Paz 1499.

*e-mail: ceciliaattorresi@cnea.gov.ar

El desarrollo de metodologías analíticas de pre-tratamiento mediante digestión por microondas permite el estudio del contenido de distintos elementos en matrices sólidas complejas mediante técnicas ópticas o iónicas para su cuantificación. En este caso se utilizó ICP-OES.

Una de las ventajas del pre-tratamiento con microondas es su fácil manejo, los tiempos cortos de reacción y su versatilidad^[1,2]. La ventaja de la técnica ICP-OES es su capacidad para el análisis multielemental simultáneo con una muy buena sensibilidad^[3].

Aquí se propone una técnica de digestión por microondas para cuantificar por ICP-OES uranio y molibdeno en muestras de minerales argentinos lixiviados previamente. El objetivo es utilizarla en el seguimiento de reacciones de lixiviación de minerales.

El agente disgregante consistió en una solución de HNO₃ (65% p/p) y HF (50%) en relación 9,5:0,5 v/v sobre una muestra de masa 0,3000 g. Se ensayaron diferentes rampas de calentamiento y se analizó el efecto del grado de molienda del mineral en la reacción, observándose una mejor disgregación al disminuir el tamaño del grano.

Además se estudió la sensibilidad del ICP-OES para uranio y molibdeno respecto a la acidez de la muestra digerida. Se ensayaron dos condiciones de tratamiento de las muestras post-digestión. En un caso se llevaron a sequedad las muestras, para luego re-disolverlas en la concentración de HNO₃ deseada, y en el otro, se diluyeron una vez disgregadas sin ajuste previo de acidez.

El mejor pre-tratamiento de digestión consistió en la siguiente rampa de calentamiento: 20 min hasta 165 °C, 15 min hasta 195 °C, mantener por 30 min 195 °C. En todas las etapas la potencia fue de 1500 W. El análisis por ICP-OES se realizó mediante una curva de calibración al mismo pH que las muestras.

Este método se validó con una referencia certificada de U₃O₈ de 119 ppm de U.

Referencias

- [1] Nna-Mvondo, D; Martin Redondo, M.P; MartinezFrias, J. (2008). *ELSEVIER, AnalyticaChimicaActa* 628, 133-142.
- [2] Bettinelli, M; Beone G.M; Spezia, S; Baffi, C. (2000). *ELSEVIER, AnalyticaChimicaActa* 424, 289-296
- [3] Wang, J; Nakazato, T; Sakanishi, K; Yamada, O; Tao, Hiroaki; Saito, I.. (2004). *ELSEVIER, AnalyticaChimica Acta* 514, 115-124.

Desarrollo de una metodología de extracción líquido-líquido dispersiva basada en la solidificación de una gota orgánica flotante y determinación por UPLC-MS/MS para aminas aromáticas heterocíclicas

Canales, M.R.^{1*}; Guiñez, M.¹; Reta, M.²; Cerutti, S.¹

1. Instituto de Química de San Luis (CCT San Luis). Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Avenida Ejército de los Andes 950-Bloque III, San Luis, C.P. 5700, Argentina.
2. Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calle 49 y 115, La Plata. Buenos Aires, C.P. 1900, Argentina.

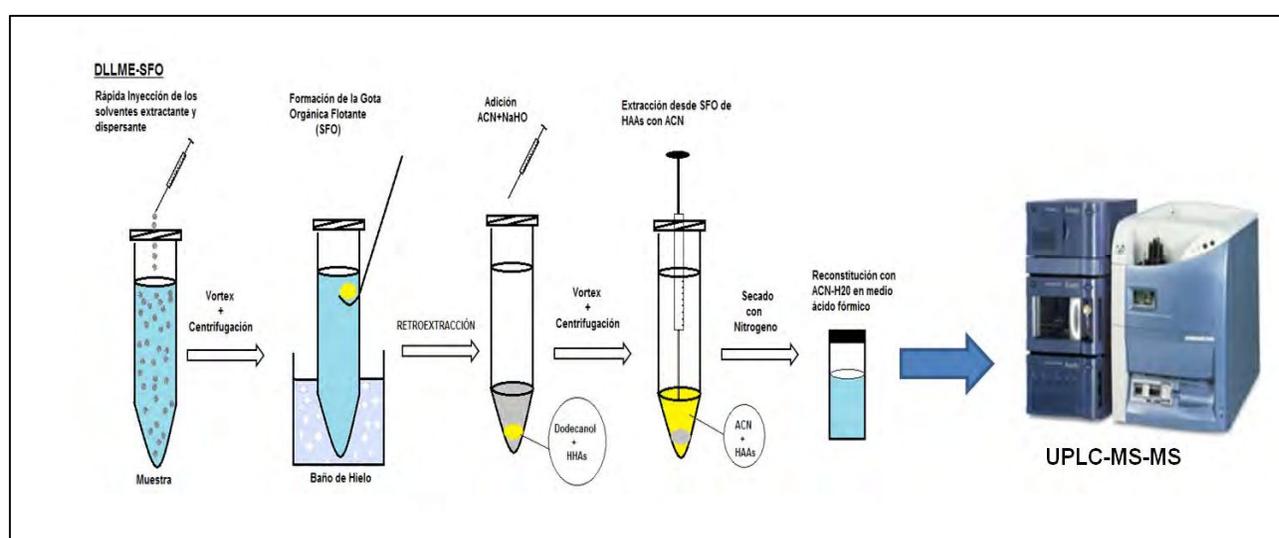
*e-mail: rominacanales66@gmail.com

Las Aminas Aromáticas Heterocíclicas (HAAs) son consideradas contaminantes orgánicos ubicuos en el medio ambiente. Son capaces de migrar en la atmósfera originando la contaminación de áreas remotas, ya sea por su permanencia en el aire, transformación o por su deposición en la superficie terrestre (incluidas aguas, suelos, sedimentos, plantas), favorecida por las precipitaciones y condiciones ambientales [1].

Dada la complejidad que presentan las muestras, la baja concentración de las HAAs y su naturaleza química, procedimientos complejos y tediosos de limpieza que emplean estrategias de extracción con solventes orgánicos tóxicos han sido propuestos [2]. En este trabajo se presenta el desarrollo de una metodología ambientalmente amigable y novedosa para la microextracción líquido-líquido dispersiva basada en la solidificación de una gota orgánica flotante (DLLME-SFO) para la extracción y preconcentración de amino- α -carbolinas (A α C, MeA α C) y amino- γ -carbolinas (Trp-P-1, Trp-P-2), compatible con la posterior determinación por cromatografía líquida de ultra elevada resolución (UPLC) y detección/cuantificación por espectrometría de masas en tándem (MS/MS). Se estudiaron y optimizaron las variables que influyen en el procedimiento de extracción (volumen de muestra, naturaleza del solvente extractante, dispersante, relación de volúmenes de ambos, efecto del pH, fuerza iónica del medio, tiempo de contacto, naturaleza del solvente de retroextracción, pH, volumen, etc.), como así también los parámetros instrumentales relacionados al sistema de separación/detección. Los resultados obtenidos demostraron porcentajes de recuperación de los analitos entre 80% y 100% y límites de detección en el orden de los pg L^{-1} . Esta es la primera vez que una metodología basada en DLLME-SFO-UPLC-MS/MS se aplica a analitos orgánicos y, en particular, a HAAs. El método propuesto presenta ventajas de rapidez, sensibilidad y selectividad, contándose así con una herramienta importante para el monitoreo de HAAs en matrices medioambientales.

Referencias

- [1] Dong. X (2013). Seasonal variations of atmospheric heterocyclic aromatic in Beijing China. *Atmospheric Research* **120-121**, 287-297.
- [2] Sanz Alaejos. M (2008). Analytical methods applied to the determination of heterocyclic aromatic amines in foods. *J.Chrom B.* **862**, 15-42.



Desarrollo de diversas estrategias de extracción en fase sólida para la minimización del efecto de matriz de orina humana sobre la respuesta de carnitina

Isaguirre, A^{1*}; Lapierre, A²; Cerutti, S¹

3. Instituto de Química de San Luis (CCT San Luis). Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Avenida Ejército de los Andes 950-Bloque III, San Luis, C.P. 5700, Argentina.
4. Área de Análisis Clínicos, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Argentina

*e-mail: ac21isaguirre@gmail.com

Carnitina es un metabolito endógeno presente en mamíferos. Su función principal es la de transportar ácidos grasos de cadena larga hacia el interior de la mitocondria para la producción de energía celular. El metabolismo de carnitina se encuentra íntimamente ligado a una gran variedad de trastornos metabólicos [1]. El monitoreo de sus niveles en fluidos biológicos constituye una herramienta poderosa para estudios de diagnóstico clínico. Sin embargo, debido a la complejidad de la matriz de las muestras biológicas, la cuantificación precisa y confiable de carnitina representa una tarea difícil. En consecuencia, la limpieza de las muestras y compensación del efecto de matriz es de gran importancia durante las etapas de análisis de separación/ionización por espectrometría de masas.

Estudios preliminares permitieron cuantificar el efecto de supresión de señal causado por la composición de las muestras sobre la señal de carnitina, obteniéndose como resultado un efecto de matriz de ~50 % para las muestras de orina humana [2]. Como consecuencia de ello, en el presente trabajo se desarrolló una metodología de limpieza para muestras de orina que implicó el uso de cartuchos de extracción en fase sólida (SPE). De este modo, se emplearon sorbentes diversos, entre ellos, de intercambio catiónico débil (CBA) y ácidos-básicos-neutros (ABN). Luego de la optimización de las diversas etapas de SPE, los cartuchos demostraron un funcionamiento satisfactorio para la retención de los interferentes presentes en las muestras de orina, con recuperaciones de aproximadamente 90% de carnitina y, consecuente, minimización del efecto de matriz observado. La determinación sensible, robusta y precisa de carnitina, en el orden de ultratrazas ($\mu\text{g L}^{-1}$), en muestras de orina humana se realizó mediante cromatografía líquida de ultra elevada resolución asociada a espectrometría de masas en tándem. El método propuesto permitió la cuantificación confiable de carnitina en muestras biológicas de interés clínico.

Referencias

- [1] Moder, M, Kießling, A, Löster, H, Brüggeman, L (2003) *Anal Bional Chem*, 375, 200- 210.
- [2] Isaguirre, AC, Olsina, R, Martinez, LD, Lapierre, A, Cerutti, S (2013). *Anal Bioanal Chem*, 405, 7397- 7404.



Extracción y Determinación de Ocratoxina A en Cerveza Mediante QuEChERS y Microextracción Líquido-Líquido Dispersiva Asociada a UPLC-MS/MS

Mariño Repizo, L. *; Guiñez, M.; Raba, J.; Cerutti, S.

Instituto de Química de San Luis (CCT San Luis). Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis. Avenida Ejército de los Andes 950-Bloque III, San Luis, ARGENTINA.

*e-mail: leonardmare@gmail.com

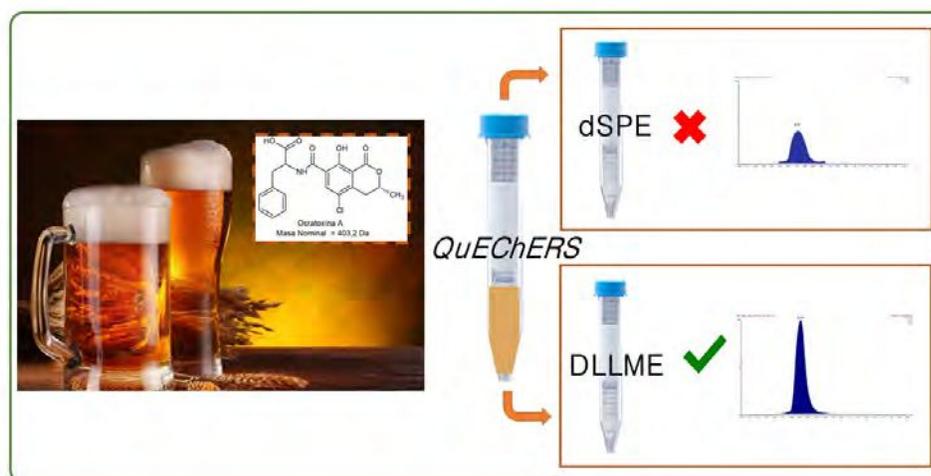
Ocratoxina A (OTA) es un metabolito secundario tóxico proveniente de los hongos *Penicillium* y *Aspergillus*, que pueden aparecer en distintos cereales y en derivados como la cerveza [1]. Según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, OTA representa un alto riesgo para la salud [2]. Además, su alta estabilidad frente a condiciones de acidez y elevadas temperaturas, dificulta su completa remoción en alimentos. Conjuntamente, la cerveza es la tercera bebida de mayor consumo mundial, convirtiéndose en una fuente potencial de ingesta de OTA [3]. Si bien no existe un límite máximo permitido a nivel internacional, algunos países han establecido un valor de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de OTA en cerveza [4].

Por esta razón, se desarrolló una metodología empleando cromatografía líquida de alta resolución (UPLC) en fase reversa acoplada a una fuente de ionización por electrospray con detección por espectrometría de masas en tándem (MS/MS) para el análisis de OTA en cerveza. Además, el tratamiento de la muestra consistió en someter una alícuota de cerveza a una etapa de extracción (*salting-out*), según la metodología *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe* (QuEChERS). Posteriormente, se evaluó una etapa de *clean-up*, empleándose micro-extracción líquido-líquido dispersiva (DLLME), cuyas variables fueron optimizadas durante el desarrollo metodológico.

Durante el desarrollo de la metodología se observó que al usar acetonitrilo y un aditivo buffer durante el *salting-out*, se logró una mejor extracción del analito. Además, se estudiaron distintos sorbentes en la etapa de extracción en fase sólida dispersiva (dSPE) los cuales presentaron baja disminución de los interferentes en la señal. Por esto, se evaluó el uso de DLLME, en donde se trató el sobrenadante con un solvente extractante y agua (separación de fases). Según los resultados preliminares, la metodología propuesta es sensible selectiva y adecuada para el monitoreo de OTA en muestras de cerveza.

Referencias

- [1] el Khoury A, Atoui A (2010). *Toxins*. 2, 461-493.
- [2] IARC. *Monograph on evaluation of carcinogenic risks to humans*. IARC, 1993 Lyon, France.
- [3] Kirin Institute of Food and Lifestyle. Global beer consumption by country in 2010, report 33; Disponible en: http://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2011/1221_01.html.
- [4] Bellver Soto J, Fernández-Franzón M, Ruiz MJ, García AJ (2013). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 62, 7643–7651.



Desarrollo, optimización y validación de una Microextracción dispersiva líquido-líquido (DLLME) de Gliclazida, Glimpirida y Glibenclamida en suero humano.

Monzon C.M.^{1,*}, Teglia, C.M.², Delfino M.R.¹, Goicoechea, H.C.².

1. Laboratorio de Química Analítica Instrumental, Facultad de Ciencias Exactas Naturales y Agrimensura (FaCENA), Universidad Nacional del Nordeste (UNNE), W3404AAS, Corrientes, Argentina
2. Laboratorio de Desarrollo Analítico y Quimiometría (LADAQ), Cátedra de Química Analítica I, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral-CONICET. C.C 242, S3000ZAA, Santa Fe, Argentina

*e-mail: celina_monzon@hotmail.com

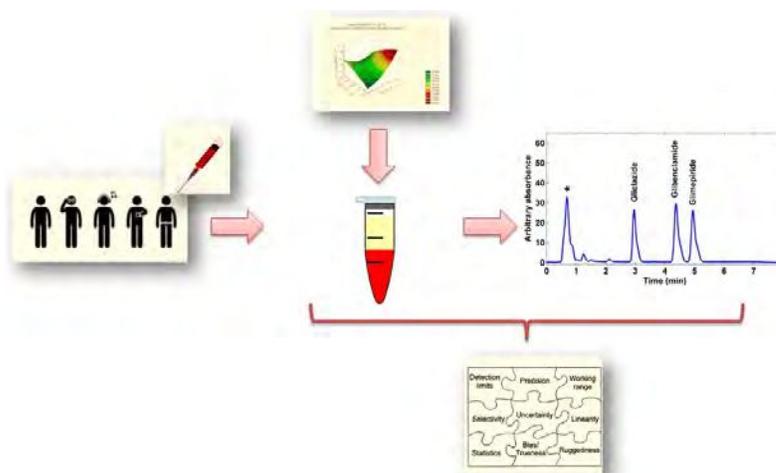
Las sulfonilureas glibenclamida, gliclazida y glimepirida son hipoglucemiantes orales que se utilizan como tratamiento inicial de la diabetes mellitus tipo 2 en pacientes cuya hiperglucemia no se controla adecuadamente con dieta y ejercicio [1]. A su vez, los pacientes diabéticos tienen una gran prevalencia a desarrollar hipertensión arterial, por lo cual es frecuente que el tratamiento con sulfonilureas sea combinando fármacos antihipertensivos. Esto plantea la necesidad de poder determinar sulfonilureas en presencia de antihipertensivos.

En este trabajo se desarrolló y optimizó mediante el uso de diseño experimental, un método de microextracción dispersiva líquido-líquido (DLLME) [2] que permite la extracción de estas drogas en suero. Los factores analizados, en una primera instancia, mediante diseño factorial [3], fueron: tipo de solvente extrayente; volumen de solvente extrayente; volumen de solvente dispersivo; pH y precipitación de proteínas. Posteriormente se utilizó un diseño central compuesto para encontrar las condiciones óptimas de extracción (dos factores: volumen de solvente extrayente y volumen de solvente dispersivo). Las extracciones se realizaron tomando un volumen de 250 μL de plasma, 100 μL de diclorometano (solvente extrayente) y 1000 μL de acetonitrilo (solvente dispersivo). Luego de la evaporación con N_2 , el residuo es disuelto en 50 μL acetonitrilo: buffer fosfato 10 mmol L^{-1} pH 2.6 (50:50), obteniendo un factor de preconcentración de 5. El método es simple, rápido y tiene altos porcentajes de recuperación de los analitos.

La cuantificación fue llevada a cabo por HPLC, desarrollando y validando el método utilizado, permitiendo la cuantificación de los hipoglucemiantes en presencia de atenolol, enalapril y amlodipina (antihipertensivos) además de otros interferentes del suero. El método cromatográfico resultó ser lineal, exacto, específico, preciso y selectivo, siendo capaz de separar hipoglucemiantes de antihipertensivos, los cuales son frecuentes en el suero de pacientes diabéticos

Referencias

- [1] Gress, T; Nieto, F; Shahar, E.(2000) J. Med. 342, 905–912.
- [2] Rezaee, M.; Assadi, Y. (2006) J. Chromatogr. A 1116, 1–9.
- [3] Vera-Candioti, L; Cámara, S; De Zan, M.M; Goicoechea, H. (2014), Talanta 124, 123–138.



Desarrollo de un nuevo método de análisis multielemental en granos de maíz mediante emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES)

Zaldarriaga Heredia, J. ^{1,2*}; Cina, M. ¹; Colazo A, M. F. ^{1,2}; Savio, M. ^{1,2};
Gil, R. A. ³; Camiña, J.M. ^{1,2}.

1. Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina
2. Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, La Pampa, Argentina
3. Instituto de Química de San Luis (CCT-San Luis)-Área de Química Analítica, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, D5700BWQ-San Luis, ARGENTINA.

* e-mail: jorgelinazh8@gmail.com

La actividad agrícola es uno de los pilares fundamentales de la economía argentina; el extenso territorio y la variedad climática existente, permiten una gran distribución de los cultivos. La Pampa participa de manera significativa en la producción nacional de granos [1] y debido a esta contribución, resulta relevante evaluar el perfil elemental de los cultivos de maíz, ya que no existen antecedentes en el tema. La composición multielemental constituye un importante indicador de la calidad de los cultivos en relación con factores de estrés fisiológico, así como para la salud humana, siendo significativo en los sistemas biológicos y en la calidad final de un producto.

La preparación de muestras es una etapa decisiva en el procedimiento analítico. Las muestras orgánicas son un desafío para los sistemas de introducción de muestras convencionales de plasma acoplado inductivamente (ICP), ya que generan inconvenientes como: inestabilidad en el plasma, deposición de materia orgánica, interferencias, entre otros [2]. El maíz posee una matriz orgánica compleja, debido a su alto contenido en almidón, grasa y fibra, por lo que requiere una mineralización por horno microondas antes de la introducción al ICP, pero con un aumento del tiempo de análisis si se trata de un gran número de muestras.

Como alternativa al pretratamiento de muestras convencional, se propone un tratamiento de muestra rápido y simple, mediante mineralización de grano seco y molido con HNO₃ y posterior calentamiento empleando ultrasonido, acelerando los tiempos de análisis y mejorando el rendimiento y la productividad. El análisis multielemental se llevó a cabo por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente generado por microondas (MP-AES). Los límites de detección hallados estuvieron en el rango de 0,09 (Mg) a 18,87 (Cd) µg L⁻¹ y la precisión expresada por la desviación estándar relativa (RSD) fue ≤ 6,29% (Zn).

Referencias

- [1] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. <http://faostat.fao.org/>
- [2] Karlsson, S.; Sjöberg, V.; Ogar, A. (2015). *Talanta* 135 (2015)124–132.



Análisis de especiación de Seinorgánico en plantas del género *Allium* y *Brassicamediantemicroextracción líquido-líquido con líquido iónico tipo fosfonio y espectrometría de absorción atómica*

Castro Grijalba, A¹; Wuilloud, R²*.

1. Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Padre J. Contreras 1300, (5500) Mendoza, Argentina
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

*e-mail: rwuilloud@mendoza-conicet.gob.ar

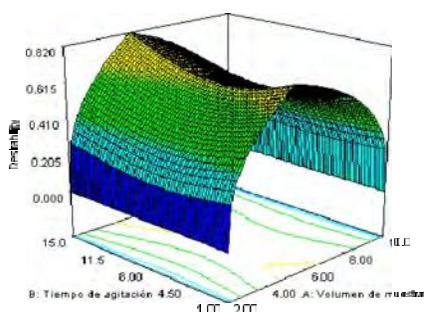
Las plantas del género *Allium* y *Brassica* pueden bioacumular Se, elemento que es beneficioso en la dieta por los efectos anticancerígenos de algunas de sus especies químicas. [1]. Las especies encontradas en las partes comestibles de estos alimentos son mayormente orgánicas (ej. selenoaminoácidos). Sin embargo, también pueden estar presentes en bajas concentraciones, especies inorgánicas de Se, las cuales generan efectos tóxicos y afectan la salud [2].

Debido a la presencia de especies inorgánicas de Se en estos alimentos y a las concentraciones tan bajas en que se encuentran, es importante desarrollar métodos analíticos que permitan la separación de las especies y su determinación a niveles traza. En este trabajo se desarrolló un método analítico no cromatográfico para la separación, preconcentración y determinación de especies inorgánicas de Se en 5 alimentos derivados de plantas del género *Allium*: ajo, cebolla y puerro y del género *Brassica*: brócoli y coliflor. La extracción de las especies inorgánicas de Se se realizó con HCl 0,1 M [3] y se desarrolló una metodología de preconcentración y microextracción líquido-líquido para la determinación de Se(IV) mediante la complejación con pirrolidinaditiocarbamato de amonio y posterior extracción con un líquido iónico tipo fosfonio (Decanoato de trihexil(tetradecil)fosfonio). La concentración de Se(VI) se evaluó por diferencia entre Se total y Se(IV). Se realizó un diseño experimental escogiendo factores significativos para el proceso de microextracción y posteriormente, por medio de una superficie de respuesta, se optimizaron los parámetros de la microextracción. La detección de Se se realizó mediante la inyección directa de la fase extractante en ETAAS. Se alcanzó una eficiencia de extracción del 90% con un factor de preconcentración de 100 y un límite de detección de 5 ng/L permitiendo la determinación en diversas muestras comerciales.

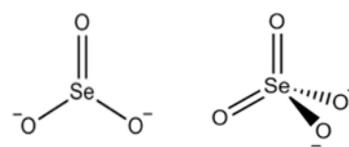
Referencias

- [1] Whanger, P. D. (2002). *Journal of the American College of Nutrition*, 21, 212–223.
- [2] Pyrzyńska, K. (2009). *Food Chemistry*, 114, 1183–1191.
- [3] Zhong, N. (2015). *Analytical Letters*. 48, 180–187.

Optimización Multivariada para una técnica de microextracción líquido-líquido

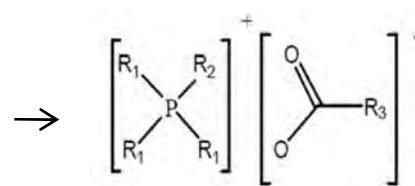


Género *Allium* y *Brassica*



Especies inorgánicas de Selenio

FASE EXTRACTANTE:
DECANOATO DE
TRIHEXIL(TETRADECIL)
FOSFONIO



Empleo de reactivos analíticos clásicos para resolver problemas analíticos actuales

Kamecki González, F.¹; Rinaldi, A. L.^{1, 2}; Carballo, R.^{1, 2}; Dabas, P. C.^{1*}

1. Departamento de Química Analítica y Fisicoquímica. Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de Buenos Aires. Junín 956 (1113), CABA. Argentina.
2. IQUIFIB- CONICET. Junín 956 (1113), CABA. Argentina.

*e-mail: pdabas@ffyb.uba.ar

Uno de los objetivos de la Química Analítica es la determinación de sustancias en muy bajas concentraciones presentes en diferentes matrices, con aplicación en distintas áreas. El análisis de compuestos con efectos tóxicos para el hombre, animales y/o plantas, reviste importancia en muchos ámbitos, por ejemplo en el análisis ambiental, para el monitoreo de efluentes industriales, de sedimentos fluviales por dragado, el control de herbicidas o sus derivados en suelos o ríos aledaños, o bien para cumplir normativas gubernamentales sobre máximos permitidos de los contaminantes. Esto conduce a la necesidad de contar con instrumental analítico adecuado, y con materiales que permitan realizar el apropiado acondicionamiento de los analitos, para obtener resultados confiables y representativos.

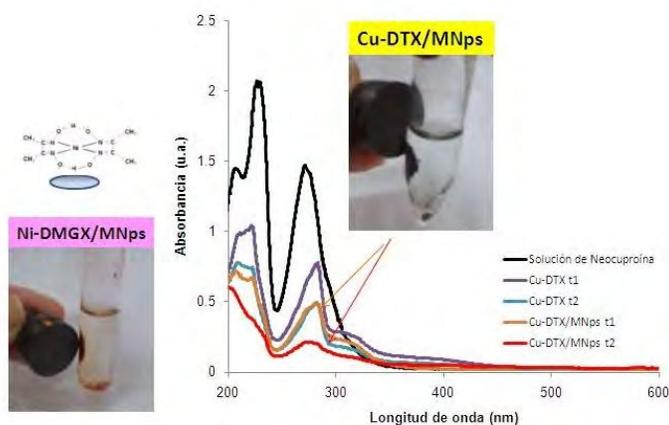
Las nanopartículas magnéticas (MNPs) se emplean en catálisis, biotecnología, biomedicina, diseño de preconcentradores, etc. [1]. Su recubrimiento les confiere mayor estabilidad y permite producir nanomateriales con propiedades superficiales particulares. La formación de complejos metálicos sobre la superficie de materiales empleados en SPE resulta interesante por aportar alta capacidad de reconocimiento molecular que se alcanza, dependiendo del metal y de su entorno [2].

En este trabajo se desarrollaron MNPs funcionalizadas con complejos metálicos de níquel y de cobre para emplearlas, como fases sólidas para acondicionar analitos a partir de la unión del metal con ligandos nitrogenados en diferentes matrices.

Se sintetizaron MNPs coprecipitando sales de hierro en medio alcalino [3]. Fueron recubiertas con dos complejos metálicos: Ni^{II}-Dimetilglioxima (Ni-DMGX/MNPs) y Cu^{II}-Ditioxamida (Cu-DTX/MNPs). Se caracterizaron con medidas de magnetización, microscopía y espectroscopía UV-visible e infrarroja. Se evaluó la capacidad de interacción de las metalocomplejo-MNPs con 4-cloroanilina, histidina, neocuproína y 1-(2-piridilazo)naftol. El sistema Cu-DTX/MNPs removió más eficientemente ligandos mono y bidentados, cercana al 100 % para estos últimos. Se observó que la presencia de las MNPs contribuye a la separación física del analito y a la estabilización del complejo Cu-DTX.

Referencias

- [1] Lu, A. Salabas, E. Schüth, F. (2007). *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1222.
- [2] Ghaedi, M. Ahmadi, F. Soyak, M. (2007). *J. Hazard. Mater.* 147, 226.
- [3] Ramirez, L. Landfester, K. (2003). *Macromol. Chem. Phys.* 204, 22.



Determinación de metales por FRX en rocas reservorio de hidrocarburos: Optimización del método de fusión de las muestras

Santillán, N.¹; Gagliardi, L.²; Martínez Delfa, G.^{1}*

1. Analítica, Gerencia Downstream, YPF Tecnología (Y-TEC). Baradero s/n, Ensenada (1925)
2. Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos, (LIDMA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Calle 47 y 115.

*e-mail: gerardo.martinez@ypftecnologia.com

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica que permite, en el área de exploración y explotación de hidrocarburos, el análisis de metales en muestras geológicas de reservorios. La información obtenida puede utilizarse para el modelado del reservorio, el análisis de potencialidad de roca a través de la determinación de correlaciones estratigráficas, inferir el ambiente de deposición y ayudar a entender la mineralogía como la mecánica de la roca [1-4].

Al igual que cualquier técnica analítica, un punto clave en la confiabilidad del análisis cuantitativo en las mediciones por FRX es la preparación de muestra. En el caso del análisis de muestras geológicas existen tres posibilidades de preparación para la medición; molienda y análisis directo en polvo, medición en pastillas prensadas o fusión de la muestra. Este último, presenta diversas ventajas como la eliminación de efectos de tamaño de partículas y de matriz [5].

En el siguiente trabajo se realizó una optimización del método por fusión para el análisis de metales en rocas de reservorio por FRX. La misma se realizó seleccionando por medio de un diseño exploratorio los factores significativos del tratamiento de la muestra que afectan a la señal. Posteriormente, se encontraron las condiciones óptimas de trabajo empleando una metodología de superficie de respuesta.

Finalmente, empleando las condiciones optimizadas se realizó el análisis cuantitativo de las muestras construyendo las curvas de calibración para los metales de interés. Los límites de detección y cuantificación encontrados fueron: Fe: 0,5 y 2,6 ppm; Ti: 0,4 y 1,0 ppm; Ca: 1,8 y 6,0 ppm y K: 0,9 y 2,0, respectivamente. La metodología se validó mediante estándares geológicos certificados y se comparó con la técnica de referencia por ICP, encontrando que la metodología utilizada es adecuada para el análisis de metales en rocas de reservorio.

Referencias

- [1] Hall, D.; Sterner, M.; Shukla, R. (2013). World oil, 4, 234.
- [2] Tribovillard, N.; Algeo, T.J.; Lyons, T.; Riboulleau, A. (2006). Chem Geol., 232, 12–32.
- [3] Marsala, A. F.; Loermans, T.; Shen, S.; Scheibe, C.; Zereik, R. (2011). SPE Conference Paper, 143468-MS.
- [4] Hosseinijad, S.; Pedersen, P. K.; Spencer, R. J.; Nicolas, M. P. B. (2013) SPE Conference Paper, 168890-MS.
- [5] Schmeling, M.; Van Grieken, R.E. Handbook of X-ray spectrometry. 2002, Marcel Dekker Inc.

QuEChERS acoplado a HPLC-UV para la rápida determinación de la micotoxina ácido tenuazónico en uvas para vinificación

Fontana, A.R.^{1*}; Prendes, L.^{2,3}; Morata V.^{2,3}; Bottini, R.¹

1. Laboratorio de Bioquímica Vegetal, Instituto de Biología Agrícola de Mendoza, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-Universidad Nacional de Cuyo, Almirante Brown 500, M5528AHB Chacras de Coria, Mendoza, Argentina.
2. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Universidad Nacional de Cuyo, Bernardo de Irigoyen 375, 5600 San Rafael, Mendoza, Argentina.
3. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

*e-mail: afontana@mendoza-conicet.gob.ar

El ácido tenuazónico (TA) es un metabolito tóxico producido por el género *Alternaria* spp., que se desarrolla frecuentemente en las uvas de vinificación. Esto representa un riesgo elevado para la salud de los consumidores debido a la posibilidad de la presencia de esta micotoxina en el vino [1]. Si bien en la actualidad no existen regulaciones para este compuesto, el desarrollo de métodos analíticos robustos y eficientes para el análisis de residuos de los mismos presenta un gran interés.

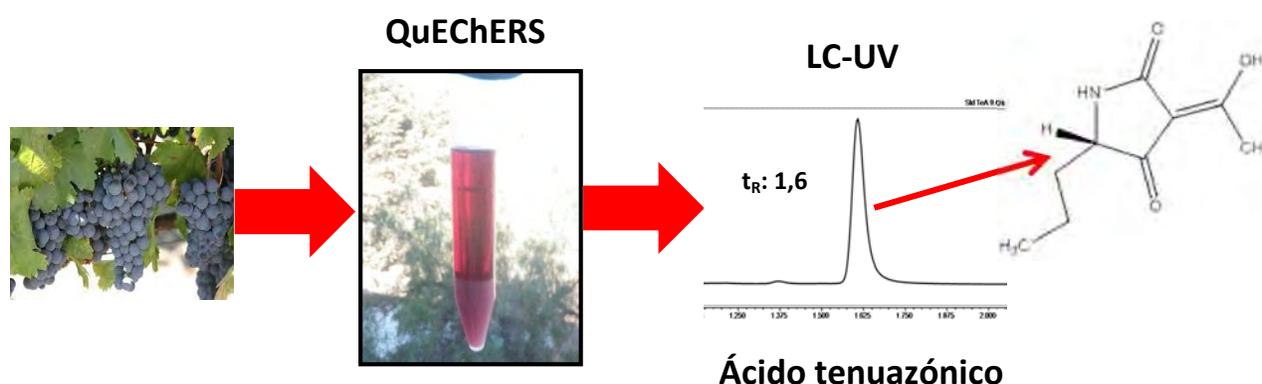
El objetivo de este trabajo fue desarrollar y validar una metodología sensible y selectiva para cuantificación de la micotoxina TA en muestras de uvas. La técnica se basa en la aplicación de un método QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) [2] modificado seguido de cromatografía líquida (LC) con detector UV.

El TA fue extraído de una alícuota de muestras de uvas utilizando Acetato de Etilo (1 % ácido fórmico). Para lograr la separación de las fases, se agregó $MgSO_4$ anhidro y NaCl; los tubos se agitaron vigorosamente y se centrifugaron para lograr la separación de fases. Luego, una alícuota de la fase Acetato de Etilo fue sometida a la limpieza mediante d-SPE (dispersive solid-phase extraction) para lo cual se estudiaron diferentes adsorbentes. Finalmente, una alícuota del extracto fue secada y retomada con la fase móvil inicial previo al análisis por LC-UV utilizando un método cromatográfico isocrático con un tiempo total de corrida de 4 min.

La metodología desarrollada fue validada mediante estudios de recuperación a diferentes niveles de concentración. El método presentó buena selectividad para la identificación de la micotoxina en una matriz compleja como las uvas. Finalmente, la metodología fue aplicada para la determinación de TA en diferentes muestras de uvas con el fin de evaluar la presencia de esta micotoxina poco estudiada a nivel mundial.

Referencias

- [1] Prendes, L.P.; Merín, M.G.; Andreoni, M.A.; Ramirez, M.L.; Morata de Ambrosini, V.I. (2015) *Food Control*, 57, 122-128.
- [2] Anastassiades, M.; Lehotay, S.J.; Stajnbaher, D.; Schenck, F.J. (2003) *Journal of AOAC International*, 86, 412-431.



Evaluación de tres métodos de extracción de metales en sedimentos estuarinos

Alvarez, S¹; Llamas, N²; A. Canals³, Lista, A²; Alvarez, M²; Domini, C²

1. Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca- Argentina.
2. Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur-INQUISUR-UNS-CONICET, Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca- Argentina.
3. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología e Instituto Universitario de Materiales. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante. P.O. Box 99. 03080 Alicante. España

*e-mail: cdomini@criba.edu.ar

El estuario de Bahía Blanca es ampliamente utilizado para la navegación comercial y por lo tanto exige un dragado regular, que origina el movimiento de sedimentos. Las principales vías de acceso para los contaminantes metálicos en estos sedimentos son las aguas residuales municipales y los vertidos industriales directos, que entran en el estuario a través de las diferentes fuentes de agua dulce. En general, el pretratamiento de muestras sólidas constituye la etapa más larga y más propensa a errores en el análisis instrumental. La determinación de metales en sedimentos requiere mezclas de ácidos fuertes y varias horas de calentamiento. Durante los últimos años se han desarrollado nuevos métodos para el tratamiento previo de la muestra con el fin de eliminar, o al menos aliviar, estos inconvenientes.

En este trabajo se compararon diferentes métodos de extracción de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en sedimentos: a) el método de referencia, que consiste en tratar 1,0 g de sedimento con una mezcla de 12 mL de HF/HCl/HNO₃ (5+5+2) con calentamiento convencional [1]. b) un segundo método que utiliza una mezcla de H₂O₂/HCl/HNO₃, asistiendo la extracción con una sonda de ultrasonido de vidrio, y c) un último procedimiento en el que se emplea una mezcla de ácidos (HF/HCl/HNO₃), en un baño de ultrasonido, con el agregado de líquido iónico [Bmim] BF₄. La optimización de los métodos propuestos se llevó a cabo usando un diseño Plackett-Burman, y posteriormente un diseño central compuesto. Para validar los métodos propuestos, se utilizó un material de referencia de sedimento estuarino (LGC-6137) certificado para metales traza. Los porcentajes de recuperación variaron entre 83 y 97%. Estos porcentajes se calcularon a partir de las medidas realizadas, para cada uno de los metales, utilizando la técnica de ICP OES. Finalmente, los métodos se aplicaron a muestras reales del estuario de Bahía Blanca, obteniendo resultados concordantes entre ellos.

Referencias

- [1] Alvarez M.B., Domini C.E., Garrido M., Lista A.G., Fernández-Band B.S. (2011) Journal of Soils and Sediments 11, 657-666.

Desarrollo de un nuevo método analítico para la determinación simultánea de tetraciclinas y macrólidos en hígado de pollo mediante Electroforesis Capilar

Lorenzetti, A. *; Domini, C; Lista, A.G.

Sección Química Analítica INQUISUR UNS CONICET

*e-mail: anabelalorenzetti@hotmail.com

Las tetraciclinas y los macrólidos son ampliamente utilizados para la prevención y el tratamiento de distintas enfermedades tanto en animales como en humanos. En altas dosis pueden causar efectos no deseados en el producto alimenticio y su ingesta ocasionar efectos teratogénicos en poblaciones particulares (embarazadas) [1,2]. Por lo tanto, es importante contar con métodos analíticos adecuados para contribuir al control de calidad de estos alimentos, teniendo en cuenta las normativas vigentes que establecen los Límites Máximos de Residuos (LMR) para estos analitos [3].

Este trabajo consiste en el desarrollo de un nuevo método analítico, rápido y sencillo, para la determinación de Tetraciclina (T), Oxitetraciclina (OT), Doxiciclina (D), Tilosina (Ti) y Tilmicosina (Til) en muestras de hígado de pollo, empleando Electroforesis Capilar con detección UV-V. Por esta razón, se diseña un método para realizar el “clean-up” de la muestra y la preconcentración de los analitos utilizando una minicolumna rellena de nanotubos de carbono de pared múltiple, insertada en un sistema de flujo continuo. Para la extracción de los analitos se emplea una sonda ultrasónica. Se realiza la optimización del pretratamiento de muestra mencionado. También se lleva a cabo la optimización del sistema electroforético: solución electroforética $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 2,5), 30 kV para la separación e inyección hidrodinámica aplicando 0,8 psi durante 12 s.

Trabajando bajo estas condiciones óptimas se obtuvo un intervalo lineal de concentraciones, expresado en $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de muestra, son para las tetraciclinas entre 300 y 6000 y para los macrólidos entre 100 y 6000, con RSDs entre 4,3-7,8%. Los límites de detección, en $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de muestra, son: T: 518, OT: 454, D: 506, Ti: 78 y Til: 57,8. Todos son inferiores a los LMR internacionales. Se está trabajando actualmente en la validación del método.

Referencias

- [1] Hernandez, M., Borrull, F., Calull, M. (2003). *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, Nos. 7+8,
- [2] Vallano, A., Arnau, J.M., (2009) *Enferm Infec Microbiol Clin.*; 27(9):536-542
- [3] www.fao.org/ag/agn/jecfa-vetdrugs/details.html?substance=346

Síntesis verde y caracterización de nanopartículas de plata empleando miel

González F^á, A.J.^{1*}; Centuri^ón, M.E.¹; Juan, A.²; Di Nezio M.S.¹

1. Dpto. de Química, INQUISUR (UNS-CONICET), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 (B8000CPB), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
2. Dpto. de Física, IFISUR (UNS-CONICET), Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 (B8000CPB), Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: ale23286@hotmail.com

Las nanopartículas de plata (AgNPs) son de gran interés debido a su uso en biotecnología, aplicaciones biomédicas, bioingeniería, tratamiento de agua, y también en ciencia de los alimentos debido a su baja toxicidad, biocompatibilidad, actividad antimicrobiana, óptica y propiedades electroquímicas [1-2]. Generalmente para su síntesis se emplean técnicas electroquímicas, químicas o físico-químicas que resultan costosas y emplean reactivos potencialmente tóxicos para el medio ambiente. En los últimos años, el desarrollo de métodos amigables con el medio ambiente para la síntesis de nanopartículas de plata se ha convertido en un nuevo e interesante enfoque de investigación.

El objetivo del presente trabajo es sintetizar AgNPs por un método sencillo y ecológico utilizando miel como agente reductor y estabilizante. Las NPs sintetizadas se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). También se procedió a analizar la cinética de la síntesis a pH ácido y alcalino. Se evaluó el rol de los azúcares mayoritarios presentes en la miel en la formación de las nanopartículas.

Por medio de la espectroscopia UV-Vis pueden observarse los plasmones de resonancia superficial (SPR) característicos de las AgNPs, confirmando así la obtención de las mismas en distintas condiciones experimentales. La forma, el tamaño y la distribución de las nanopartículas sintetizadas fueron analizados por TEM encontrándose un tamaño promedio de 20 nm para AgNPs obtenidas a pH 5,00 y 10 nm a pH 10,00. El objetivo de los análisis térmicos fue identificar el agente estabilizante responsable de evitar la agregación de las AgNPs. Según estos estudios, la glucosa interacciona con las NPs, probablemente como agente bloqueante. La cinética de formación demostró ser diferente a los distintos pH y dependiente de la concentración de miel. Estudios preliminares demuestran que estas NPs pueden utilizarse para la determinación selectiva de metales pesados.

Referencias

- [1] Maiyalagan, T. (2008) *Appl. Catal. A: Gen.*, 340, 191–195.
- [2] Pradeep T., Anshup, (2009). *Thin Solid Films.*, 517, 6441–6478.
- [3] Wojtysiak S., Kudelski A. (2012). *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 410, 45– 51.



Extracción en micro-columnas asistida por ultrasonido (SAESC). Validación del método para Aridisoles y Andisoles

Monza, L^{1*}; López Ordieres, M¹; Latini, L¹; Indaco, M²; Aguiar, M³; Loewy, R³

1. Facultad de Ciencias del Ambiente y la Salud, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400- Neuquen.
2. CONICET, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400- Neuquen.
3. LIBIQUIMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400- Neuquen.

*e-mail: liliana.monza@fain.uncoma.edu.ar

La producción frutícola y la explotación hidrocarburífera son actividades económicas fundamentales de la Región del Alto Valle del Río Negro y Neuquen, ambas con potencial afectación de la calidad ambiental. De las posibles matrices ambientales comprometidas, el suelo es de las más complejas ya que su composición, particularmente el contenido de MO, determina la fuerza de la interacción con los contaminantes orgánicos.

En este trabajo se presenta la validación de un método sencillo, rápido y amigable con el medio ambiente para el análisis de residuos de plaguicidas organofosforados y carbamatos en suelo: la extracción en pequeñas columnas asistida por ultrasonidos [1] (SAESC) sobre suelos caracterizados previamente con contenidos de MO entre 0,4% y 11%.

Para cada uno de los suelos se realizaron ensayos de recuperación en tres niveles de concentración: 0,2; 0,5 y 1,0 µg/g suelo ($n=380$). Seguidamente se procesaron muestras reales por extracción Soxhlet y SAESC. La identificación y cuantificación de los compuestos se realizó por CG-NPD y CG-MS.

Los aridisoles presentaron recuperaciones de 79%-107% para carbamatos y 71%-109% para organofosforados. Las recuperaciones para andisoles fueron 81%-117% para carbamatos y 68%-132% para organofosforados. Los coeficientes de variación en todos los casos resultaron inferiores al 11%. Los límites de detección y cuantificación fueron para Carbamatos 10 ppb y 34 ppb respectivamente; y para Organofosforados 7 ppb y 24 ppb respectivamente.

Los resultados fueron analizados estadísticamente con un modelo factorial (MLG) con el propósito de estimar potenciales diferencias entre los niveles ensayados, el tipo de suelo, las familias de compuestos y las posibles interacciones entre ellos. La prueba *t* para datos apareados indicó que no existe diferencia significativa entre los métodos de extracción Soxhlet y SAESC ($P<0,05$; $n=12$)

El método SAESC disminuye el tiempo de procesamiento, en suelos de un amplio rango de materia orgánica, sin reducción de la calidad de los parámetros analíticos requeridos.

Referencias

- [1] Tadeo, J. (2010). *Journal of Chromatography A*, 1217, 2415-2440.

Especiación de cromo empleando una minicolumna rellena con nanotubos de carbono modificados con líquidos iónicos

Fernández, C.J.*; Álvarez, M.B.; Lista, A.G.

Sección Química Analítica INQUISUR (UNS-CONICET)

*e-mail: cinj.fernandez@gmail.com

Los metales traza constituyen una importante fuente de contaminación ambiental. Particularmente, el cromo puede contaminar aguas subterráneas debido a un proceso de lixiviación a través del suelo o como resultado de la contaminación industrial (curtiembres, galvanoplastia y fertilizantes)[1,2]. En solución acuosa está presente principalmente como Cr (III) y Cr (VI). El cromo trivalente, es esencial para mantener el metabolismo normal de la glucosa [3]. Por el contrario, el Cr (VI) es perjudicial para la salud, ya que puede estar implicado en la patogénesis de algunas enfermedades en hígado, riñón, pulmón y cánceres gastrointestinales [4]. La determinación de estas especies a nivel de trazas, por lo general incluye etapas de preconcentración antes de la detección, con el fin de lograr mayor sensibilidad. Si este paso se realiza en sistemas de flujo continuo, acoplados a técnicas como FAAS, se mejoran significativamente los resultados [5].

En este trabajo se desarrolló un sistema de separación-preconcentración-especiación en línea para la determinación de cromo en medios acuosos. Para este propósito, se utilizó una minicolumna rellena con un nuevo material denominado “nanomaterial blando o gel” formado a partir de la combinación de nanotubos de carbono modificados con líquido iónico [6]. La misma se inserta en un sistema FIA monocal para retener y preconcentrar Cr (VI), mientras que el Cr (III) no es adsorbido.

Se optimizaron los pasos de activación, carga y elución en la minicolumna. El sistema de flujo continuo se acopla a un espectrofotómetro de absorción atómica para realizar las lecturas correspondientes. Trabajando en las condiciones óptimas, se obtuvo un porcentaje de adsorción de Cr (VI) del 100% y un factor de preconcentración de 30-34X. Actualmente se está trabajando en la aplicación del método desarrollado a diferentes muestras reales.

Referencias

- [1] Narin, I., Surme, Y., Soylak, M., Dogan, M (2006). *J. Hazard. Mater.*, 136, 579–584.
- [2] Tuzen, M., Soylak, M (2006). *J. Hazard. Mater.*, 129, 266–273.
- [3] Sola-Larrañaga, C., Navarro-Blasco, I (2006), *Food Addit. Contam.*, 23, 1157–1168.
- [4] Todorovska, N., Karadjova, I., Arpadjan, S., Stafilov, T (2006). *Cent. Eur. J. Chem.*, 5, 230-238.
- [5] Wuilloud, G.M., Wuilloud, R.G., De Wuilloud, J.C.A., Olsina, R.A., Martinez, L.D. (2003) *J. Pharmaceut. Biomed.*, 31, 117.
- [6] Polo-Luque, M.L., Simonet, B.M., Valcárcel, M (2013). *Analytica Chimica Acta*, 785, 91-97.

Determinación simple y rápida de metales de desgaste por MPAES en aceites lubricantes usados.

Paradiso Langhoff L.¹; Cina M.¹; Azcarate S.M.^{1,2}; Savio M.^{1,2*}; Camiña J.M.^{1,2}.

1. Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina
2. Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, LaPampa, Argentina

*e-mail: marianelasavio@gmail.com

Los aceites lubricantes son utilizados para facilitar el movimiento de cuerpos sólidos, minimizando la fricción y el desgaste entre superficies. Como resultado de los cambios que se producen durante su uso, tienden a diferir en su composición química y física, incorporando agua, sedimentos, carbón, y metales provenientes del desgaste: Cd, Cr, Pb, V, Zn, entre otros. Cuando la cantidad de estos contaminantes es excesiva, el lubricante se vuelve inadecuado para el uso que le fue asignado y debe ser reemplazado por otro nuevo. La ley 24.051 considera a los lubricantes usados como residuos peligrosos, ya que un manejo inadecuado de estos tiene efectos negativos sobre el suelo, aire, agua y seres vivos [1]. Es por eso que es muy importante conocer los metales de desgaste para saber luego la disposición, tratamiento y/o uso que se le pueda dar [2,3].

La preparación de muestras es una de las etapas más significativas en el procedimiento analítico. Los aceites son muestras complejas y viscosas, y cuando se utilizan técnicas de espectrometría de emisión atómica basadas en plasma (MPAES), generalmente se requiere la solubilización completa de la muestra antes de su introducción [4]. Sin embargo, el tratamiento de la muestra puede llegar a ser un trabajo tedioso [5], y es necesario hallar nuevos procedimientos simplificados, especialmente para el análisis de rutina. En este trabajo se propone una manera sencilla y rápida de análisis de lubricantes usados, a partir de la formación de microemulsiones con surfactante no iónico (Tritón X100) en medio básico y ultrasonido, para la posterior cuantificación multielemental con nebulización directa mediante MPAES. Los límites de detección hallados estuvieron en el rango de 1.3 (Be) a 44.5 (Ni) $\mu\text{g L}^{-1}$ y la precisión expresada como la desviación estándar relativa (RSD) fue mejor que 4.4% (Cu). El tratamiento se aplicó con éxito a la determinación de metales provenientes del desgaste en aceites recolectados en distintos lubricentros, estaciones de servicio, talleres de la provincia de La Pampa, se evaluaron los resultados con los límites máximos permitidos por las regulaciones ambientales.

Referencias

- [1] <http://www.infoleg.gov.ar/infolegInternet/anexos/0-4999/450/texact.htm>
- [2] <http://www.epa.gov/solidwaste/conservation/materials/usedoil/sp-index.htm>, Programa para el manejo de aceite usado EPA.
- [3] Betton, C. I., Lubricants and their environmental impact, Springer (1997) *Chemistry and Technology of Lubricants*, 349-370.
- [4] Vähäoja P, Välimäki I, Roppola K, Kuokkanen T, Lahdelma S. (2008). *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 38, 67-83.
- [5] Aucélio RQ, de Souza RM, de Campos RC, Miekeley N, da Silveira CLP. (2007). *Spectrochim. Acta B*, 62, 952-961.



Grandes desafíos de la Química Analítica Verde: Solventes naturales para procesos de extracción

Fernandez, M.A.*; Espino, M. B.; Soto, V. C.; Silva, M. F.

IBAM, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, CONICET, Mendoza, Argentina.

*e-mail: mafernandez@fca.uncu.edu.ar, manges2793@gmail.com

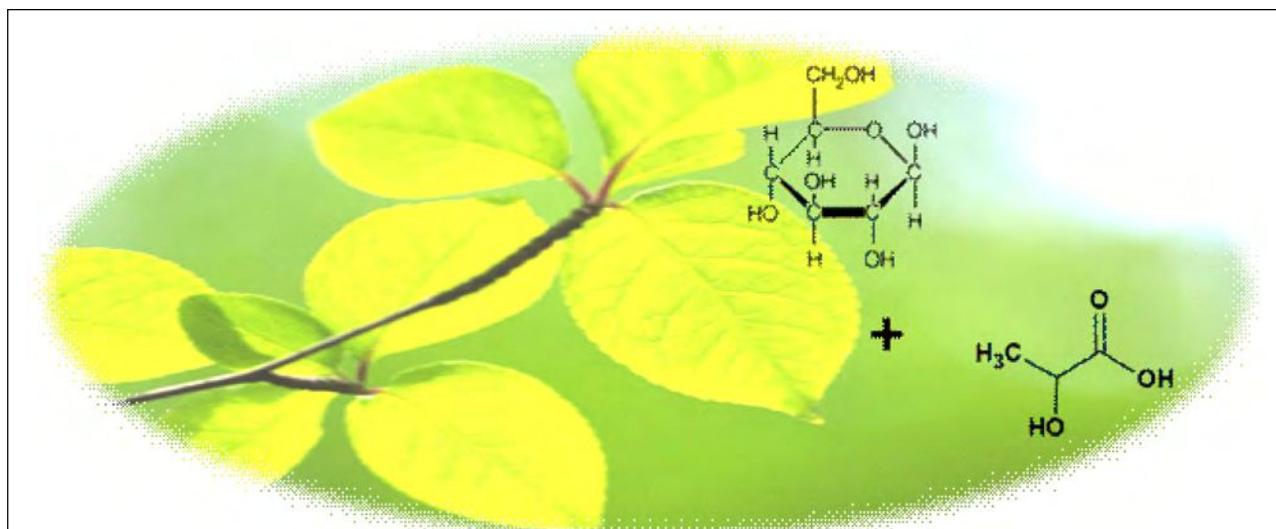
Los solventes eutécticos naturales (NADES) constituyen una nueva generación de solventes verdes. Estos se forman al mezclar dos o más compuestos de origen natural presentes en el metabolismo celular, principalmente azúcares, ácidos orgánicos, aminoácidos y cloruro de colina [1]. Entre sus propiedades fisicoquímicas se destaca su elevada biodegradabilidad, sostenibilidad, viscosidad adaptable, aceptable perfil de toxicidad farmacológica y capacidad de solubilizar y estabilizar compuestos de distinta polaridad [2]. Estas características transforman a los NADES en potenciales sustitutos de los solventes orgánicos tradicionales para diversos procesos químicos y biológicos. Entre sus aplicaciones más relevantes se encuentra la producción de extractos bioactivos para su utilización directa en la industria farmacéutica, alimentaria y cosmética [3].

El objetivo del presente trabajo fue obtener NADES con adecuadas propiedades fisicoquímicas para su posterior utilización como solventes en la determinación de compuestos fenólicos. La composición de los NADES seleccionados fue: Ácido láctico:Glucosa, Ácido cítrico:Glucosa y Ácido cítrico:Fructosa. Durante la preparación de dichos solventes se evaluó el efecto de distintos factores (temperatura, porcentaje de agua, y acidificación) sobre sus propiedades fisicoquímicas finales (pH, densidad y estabilidad). Mediante análisis quimiométrico, se encontraron las condiciones óptimas para la preparación de cada uno de los NADES estudiados. Finalmente, se evaluó y comparó la solubilidad y estabilidad de ocho compuestos fenólicos de diferente polaridad en los NADES optimizados, en agua y en metanol. El análisis se llevó a cabo mediante UHPLC-UV.

Los resultados obtenidos indican que las variables evaluadas durante la preparación de los NADES afectaron sus propiedades fisicoquímicas finales. La optimización multivariada permitió obtener solventes con características apropiadas para su potencial utilización en la extracción de compuestos fenólicos. Los NADES presentaron una adecuada capacidad de solubilizar y estabilizar dichos compuestos, en comparación con solventes de extracción convencionales. Los compuestos fenólicos mostraron diferente comportamiento en los solventes evaluados.

Referencias

- [1] Dai, Y (2015). *Food Chemistry* 187, 14–19
- [2] Dai, Y; Verpoorte, R; Choi Y H (2014). *Food Chemistry* 159, 116–121
- [3] Bubalo, M C; Vidović, S; Redovniković I R, Jokić, S (2015) *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 90, 1631–1639



Determinación de PBD-209 empleando cloudpoint / ICP-MS

Almeida, C.*; Grosselli M.; González P.; Martínez L.; Luconi, M; Fernandez L.; Gil R.

Instituto de Química de San Luis, INQUISAL (UNSL-CONICET), Chacabuco y Pedernera, San Luis, C.P.
D5700BWQ, Argentina Tel. +54-266-4446765

*e-mail: almeida@unsl.edu.ar

Los éteres polibromadosdifenilos (PBDE) son aditivos retardantes de llama bromados que se emplean desde 1960[1]. Diferentes PBDE han sido incorporados al Convenio de Estocolmo como productos químicos peligrosos y persistentes para los seres humanos y el medio ambiente. Sin embargo, BDE-209 no se ha incluido, aunque, se ha argumentado que puede transformarse en derivados peligrosos [2,3]. Por lo general, PBD-209 se analiza junto a otros congéneres de menor peso molecular mediante cromatografía de gases (GC), que es la metodología de referencia. Durante el tratamiento de muestra, BDE-209 presenta degradación durante la extracción así como en análisis [4]. En este sentido, HPLC-ICP-MS supera el problema de la degradación térmica, porque la inyección se lleva a cabo a temperatura ambiente. Sin embargo, el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) son claramente inferiores al de GC-ICP-MS [5].

En este trabajo se desarrolla una metodología analítica para la extracción y preconcentración de PBDE desde muestras de interés ambiental. Para ello se empleó una solución de tensoactivos no iónicos mediante la técnica de extracción de *cloudpoint*(CPE). Se estudiaron diferentes factores, incluyendo el tipo de tensoactivos, concentración, temperatura y fuerza iónica para la etapa de coacervación. Así también, se estudió la disolución del coacervado para la introducción al ICP-MS. Todas las variables fueron optimizadas mediante diseño experimental Doehlert. Bajo estas condiciones, se logró un factor de enriquecimiento de 320 empleando una concentración de 10 pg mL⁻¹ de PBD 209.

Referencias

- [1] Siddiqi, M.A., R.H. Laessig, and K.D. Reed, *PolybrominatedDiphenyl Ethers (PBDEs): New Pollutants-Old Diseases*. Clinical Medicine and Research, 2003. **1**(4): p. 281-290.
- [2] Söderström, G., et al., *Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209)*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(1): p. 127-132.
- [3] Rahm, S., et al., *Hydrolysis of Environmental Contaminants as an Experimental Tool for Indication of Their Persistency*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(9): p. 3128-3133.
- [4] Zeleny, R., et al., *Evaluation of the state-of-the-art measurement capabilities for selected PBDEs and decaBB in plastic by the international intercomparison CCQM-P114*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010. **396**(4): p. 1501-1511..
- [5] Vonderheide, A.P., M. Montes-Bayon, and J.A. Caruso, *Development and application of a method for the analysis of brominated flame retardants by fast gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2002. **17**(11): p. 1480-1485

Separación y preconcentración de arsénico (V) en muestras de pelo humano mediante adsorción en nanotubos de carbono

Llorens I¹; Aranda P^{*2}; De Vito I²; Perino E²; Raba J²

5. Comisión Nacional de Energía Atómica, Laboratorio del Complejo Minero Febril, Cuadro Benegas, San Rafael, Mendoza.
6. Área de Química Analítica, Instituto de Química San Luis, INQUISAL (UNSL - CONICET), Facultad de Química Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917. D5700BWS-San Luis, ARGENTINA

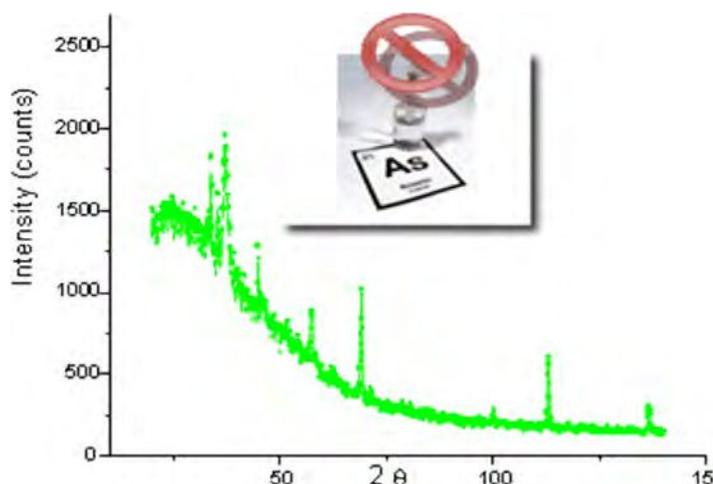
*e-mail: paranda@unsl.edu.ar

Ya desde la antigüedad pero muy especialmente en los últimos dos siglos, el desarrollo de la humanidad ha ido acompañado en muchas ocasiones de alteraciones en los ciclos naturales y biológicos, lo que ha provocado que se produzcan efectos negativos en el medio ambiente, pudiendo llegar a afectar directamente a la salud y la calidad de vida de los seres humanos. Un claro ejemplo de contaminación es la que producen los metales pesados vertidos al medio ya que, aunque algunos de ellos son esenciales para la vida, otros son muy tóxicos incluso a bajas concentraciones. Los compuestos de arsénico pueden producir diversos efectos nocivos en el ser humano, entre ellos podemos mencionar la teratogénesis y carcinogénesis [1, 2].

En este trabajo se ha desarrollado un método, sencillo y selectivo para la separación y preconcentración de As (V) en muestras de pelo humano. Se propone el uso de una metodología de extracción en fase sólida (SFE), cuantificación directa del analito en el sorbente sólido, disminuyendo así el número de reactivos usados con lo cual se minimiza el manipuleo de la muestra [3]. Las muestras obtenidas de pelo humano fueron digeridas adecuadamente y la solución obtenida se utilizó para la extracción de As(V) [4]. Como soporte sólido se prepararon nanotubos modificados con Aliquat 336, la preconcentración fue realizada en “modo batch” y las determinaciones se efectuaron por XRF. Respecto de la máxima capacidad de retención del sistema en estudio, pudo observarse que la linealidad se mantiene hasta valores de 0,75 mg/Kg, por encima de este valor la curva deja de ser lineal. La máxima capacidad de retención fue de 150 mg of As(V) por gramo de material adsorbente El factor de preconcentración obtenido fue del orden de 10^4 veces, el cual es un valor satisfactorio para el análisis de trazas por FRX.

Referencias

- [1] Seiler H.G., Sigel A., Sigel H. (eds.), Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds, (1994) Marcel Dekker, New York, p. 1.
- [2] Villaescusa I., Bollinger J. C., (2008), Environmental Science and Biotechnology 7, 307-323.
- [3] Aranda, P., Colombo L., Perino E., De Vito I., Raba J., (2013) X-RaySpectrom, 42, 100–104.
- [4] Ferrua N., Cerutti S., Salonia J.A., Martinez L.D., (2007) J.Hazard. Mater. 141, 693.



Application of solid-phase extraction using polyurethane foam for pre-concentration of phenolic substances and determination by spectrophotometry

Dos Santos, W.N.L (PQ)^{1*}; Santana, M.V.A (PQ)¹; Caldas, J.C (IC)¹; Dos Santos, A.M.P (PQ)²; Menezes, R.M (PG)²; Sauthier, M.C.S (PG)^{2,3}; Oliveira, R.V (PG)^{2,4}

1. UNEB, Universidade do Estado da Bahia, Salvador-Bahia-Brasil.
2. UFBA, Universidade Federal da Bahia, Salvador-Bahia-Brasil.
3. IFBAIANO, Instituto Federal de Ciência e Tecnologia Baiano, Gov. Mangabeira-Bahia-Brasil.
4. IFBA, Instituto Federal da Bahia, Irecê-Bahia-Brasil.

*e-mail: waltrs8@gmail.com

The phenolic substances have received much attention in recent years, since they play an important role in neutralizing of free radicals, inhibiting the oxidative process and acting in the prevention of various types of diseases, being considered natural antioxidants [1]. So is important the development of fast, more selective and easy operation methods for the phenolic compounds determination. In this work, was used a polyurethane foam (EPU) for extraction/preconcentration of some bioactive phenolics, such as: catechin, quercetin, gallic acid and caffeic acid. The polymers based on polyurethane are widely used for solid phase extraction, with or without treatment, due to their very low cost, simplicity of preparation and also can be used as a support for many reagents in separation and preconcentration [2]. A mini column packed with polyurethane was used in this work and after preparation, it was washed with 1 molL⁻¹ hydrochloric acid solution and ultra-pure water. For optimization studies was used a solution (1 ug mL⁻¹) prepared from the mixture of standards of catechin, quercetin, gallic acid and caffeic acid. The solid-phase extraction process steps (with the peristaltic pump) were: introduction of the sample solution, elution and clean-up. For determination the of total polyphenols content (TPC) in the eluate, was adopted the procedure using the Folin-Denis reagent and detection in UV/Vis spectrophotometry [3]. Univariate optimization was used for investigation of the optimum conditions of extraction/preconcentration of polyphenols. The optimal results were: mass of the EPU (0.20 g); flow rate (10 mL min⁻¹) in the Figure 1; type of the eluent (ethanol) showed in the Figure 2; final dilution of the eluate (5.0 mL) and volume of sample solution (25.0 mL). The proposed procedure allowed determination of polyphenols with detection limit and quantification limit of 0.1847 and 0.6157 ug mL⁻¹ respectively. The presented method is being applied to analysis of polyphenols in fruit (mango) samples.

Figure 1: Flow rate x absorbance.

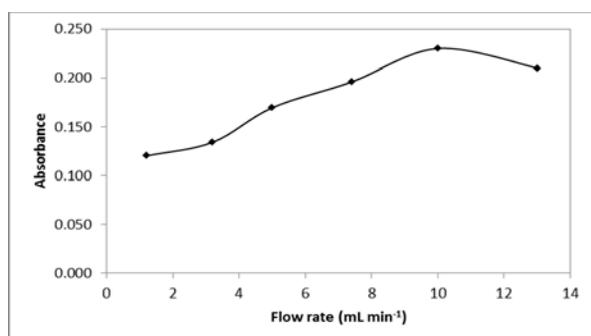
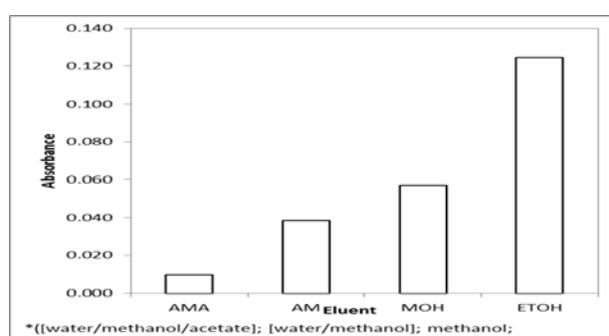


Figure 2: Tipe of the eluent x absorbance.



References

- [1] Ignat, I; Volf, I; Popa, VI. 2011. *A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables*, FoodChem, 126, 1821-1835.
- [2] Oliveira, R.V; Lemos, V.A. *Synthesis of a New Sorbent Based on Grafted PUF fo the Application in the Solid Phase Extraction of Cadmium and Lead, Polyurethane*. 2012, Dr. Fahmina Zafar (Ed.), ISBN: 978-953-51-0726-2, InTech.
- [3] Araújo, CRR; Silva, TM; Villela, MLP; Alcântara, AFC; Dessimoni-Pinto, NAV. 2013. *Total antioxidant capacity, total phenolic content and mineral elements in the fruit peel of Myrciariacauliflora*. Braz J Food Tech, 16, 301-309.

Microextracción por gota orgánica solidificada y emulsificación asistida por ultrasonido para la preconcentración de cobre, níquel y cobalto en muestras de peces y ostras con determinación por FAAS

Dias, F. S¹; Neto, S.C.S.R²; Lemos, V.A²; Guarino, M E P A²

1. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Campus Universitário de Cruz das Almas, 44380-000, Cruz das Almas, Bahia, Brasil.
2. Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Universitário de Jequié, 45200-000, Jequié, Bahia, Brasil.

*e-mail: fsdias@ufrb.edu.br

Peces y ostras son buenos indicadores ambientales, pues acumulan metales en los tejidos hepático y renal, por esta razón pueden ser utilizados para monitorear el ambiente acuático. En este estudio se utilizó el método de microextracción por gota orgánica flotante y solidificada después de emulsificación asistida por ultrasonido para la preconcentración de cobre, níquel y cobalto en muestras de peces y ostras con determinación por espectrometría de absorción atómica con llama [1,2].

El procedimiento de extracción está basado en la inyección de una mezcla que contiene el solvente orgánico extractor (1-Undecanol) y el reactivo complejante 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) y la dispersión es promovida por radiación ultrasónica. A continuación la gota es separada del sistema y se procede a la disolución de la fase orgánica en una mezcla de etanol y ácido nítrico 40% (v/v), para la posterior determinación de los analitos por FAAS.

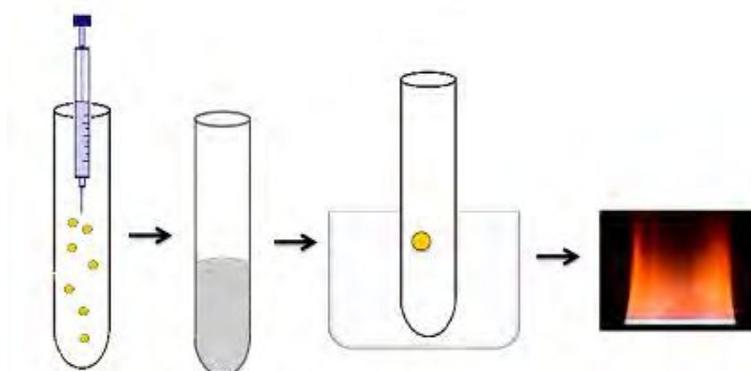
El método presentó un factor de preconcentración de 27, 15 y 29, límite de detección de 0,64 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,57 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 0,86 $\mu\text{g L}^{-1}$ y de cuantificación de 1,17 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 1,58 $\mu\text{g L}^{-1}$, precisión expresa como desviación estándar relativa RSD% de 3,29, 2,67 y 2,65, para níquel, cobre y cobalto, respectivamente. La exactitud fue confirmada por el análisis de materiales de referencia certificados de hígado bovino NIST 1577 y de hojas de tomate NIST 1573^a. Las recuperaciones, calculadas sembrando cantidades conocidas de analito oscilaron entre 93 y 114%. El método fue aplicado para el análisis de muestras de peces y ostras y la concentración de cobre varió entre 0,4 y 8,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, la de níquel fue de 1,22 $\mu\text{g g}^{-1}$ y la de cobalto fue de 1,30 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Referencias

- [1] Amirkavei, M. (2013). Química Nova, vol. 36, pág 63-68.
- [2] Dias, F. (2012). Talanta, vol 89, pag 276-279.

Agradecimientos

Fapesb, CAPES y CNPq



Microextracción líquido-líquido dispersiva asistido por ultrasonido con 5- (4-Dimetilaminobenzilideno) Rodamina para la determinación de Zn en muestras de cachaça por FAAS

Alves Meira, L¹*; Alves Barreto, J¹; de Souza Dias, F²

1. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
2. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

*e-mail: luciliameira@hotmail.com

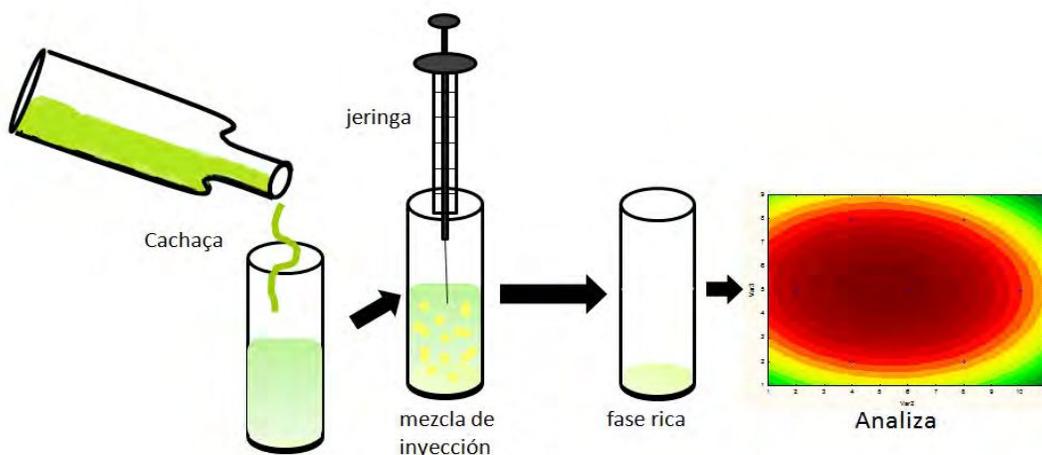
El zinc es un elemento esencial para el cuerpo humano, participa de las funciones bioquímicas y división celular. Su ausencia puede causar cambios fisiológicos tales como daños en el sistema inmune y neuropsicológico. Sin embargo, el exceso de este elemento puede ser tóxico, causando, por ejemplo, anemia microcítica y lesiones pancreáticas [1,2]. En este trabajo fue desarrollado un método de preconcentración basado en la microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) asistida por ultrasonido, para la determinación de Zn en cachaça por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS). El procedimiento es basado en la inyección de una mezcla ternaria compuesta por tetracloruro de carbono (extractante), metanol (dispersor) y 5- (4-Dimetilaminobenzilideno) Rodamina (complejante) en una solución acuosa. La composición de la mezcla fue optimizada utilizando un diseño de mezclas con restricción. Posterior a la optimización de la mezcla de los componentes de la DLLME, fue realizado un diseño experimental fraccionado de dos niveles (2^{6-2}) para evaluar la significancia de las variables, pH, concentración del buffer, tiempo de centrifugación, tiempo de sonicación, % de NaCl y temperatura. El análisis del gráfico de Pareto mostró que las variables pH, % de NaCl e tiempo de sonicación son estadísticamente significativas. Estas variables fueron optimizadas utilizando la matriz de Doehlert a partir de la cual se llegó a pH; 9,0, % de NaCl; 4% e tiempo de sonicación; 5,5 min como mejores condiciones experimentales. La precisión expresa como desviación estándar (RSD) fue de 3,43% para $20 \mu\text{g L}^{-1}$, el límite de detección fue de $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ y el límite de cuantificación fue de 1,09. El factor de enriquecimiento del método es de 29. El método fue aplicado para análisis de cachaça, la concentración de zinc variaron de 1,65 hasta $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Referencias

- [1] Talio, M. C et al (2015), *Food Chemistry*, 175, p. 151–156.
- [2] Roosta, M., Ghaedi, M., Sahraei, R., Purkait, M.K. (2015), *Materials Science and Engineering C*, 52, p. 82–89.

Agradecimientos

CNPq, CAPES y Fapesb



Comparación de diferentes tratamientos de muestra para la determinación de Cu, Cd, Ni, Pb y Zn en alcachofa (*Cynara cardunculus L. subsp. Cardunculus*)

Machado, I.^{1*}; Rodríguez Arce, E.¹; Heinzen, H.²; Cesio, V.²; Pistón, M.¹

1. Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.
2. Farmacognosia y Productos Naturales, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

*e-mail: imachado@fq.edu.uy

Para evaluar en forma global las propiedades benéficas de la alcachofa y asegurar su inocuidad alimentaria, se debe no solo estudiar el contenido de compuestos de reconocido valor nutracéutico, sino también el de aquellos compuestos que puedan representar un riesgo para la salud. Los vegetales absorben metales del suelo, algunos de ellos son esenciales y otros perjudiciales para la salud, por lo que resulta importante conocer los niveles de concentración de estos elementos.

De acuerdo a las tendencias actuales, los tratamientos de muestra deben ser dinámicos y sencillos, evitando protocolos largos y costosos. Se llevó a cabo la comparación de tres metodologías de preparación de la muestra, asistida con ondas de ultrasonido (sonda US), microondas (MW) y ozonización [1]. Para los tratamientos asistidos por ultrasonido y ozonización, se optimizaron las condiciones experimentales mediante un diseño experimental multivariado de dos variables en tres niveles: concentración de ácido nítrico (entre 25 – 50 % v/v) y tiempo de extracción (entre 5 – 25 minutos). Las condiciones óptimas fueron: HNO₃ 25% v/v y 10 minutos de tratamiento. Se realizó la cuantificación de los metales luego de cada tratamiento mediante espectrometría de absorción atómica. Para evaluar la veracidad, se trabajó con un material de referencia certificado de hojas de espinaca (NIST 1570a). Las recuperaciones para todos los metales, respecto a los valores certificados, estuvieron en el rango 92 – 106 % para los tres tratamientos propuestos. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla a continuación.

Elemento	Hoja – Concentración (mg kg ⁻¹)			Fruto - Concentración (mg kg ⁻¹)		
	Sonda US	Ozonización	MW	Sonda US	Ozonización	MW
Cu	8,4 ± 0,3	9,1 ± 0,5	9,8 ± 0,1	6,1 ± 0,2	6,2 ± 0,8	6,9 ± 0,2
Ni	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,6 ± 0,3	2,64 ± 0,1
Zn	95,3 ± 0,4	88,4 ± 0,5	95,3 ± 0,8	31,6 ± 1,2	33,6 ± 1,8	34,5 ± 0,9
Cd	0,19 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,01
Pb	0,30 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,060 ± 0,007	0,061 ± 0,009	0,065 ± 0,006

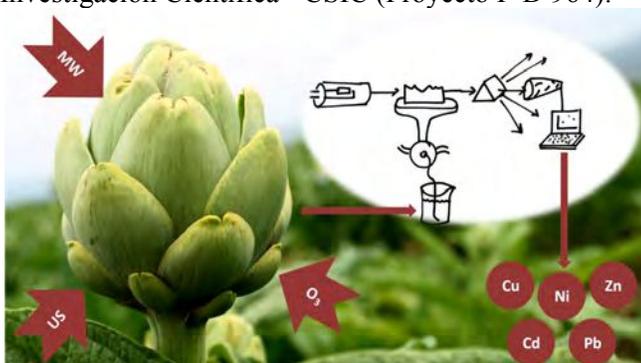
Los métodos desarrollados resultaron ser comparables y adecuados para la determinación de Cu, Ni y Zn en hoja y fruto de alcachofa, así como para el monitoreo de Cd y Pb de acuerdo a las regulaciones regionales. Los tratamientos de muestra fueron simples y rápidos, con la novedad del uso de la ozonización y en acuerdo con la química verde.

Referencias

- [1] Machado, I (2015). *American Journal of Food Science and Technology*, 3, 55-59

Agradecimientos

Agencia Nacional de Investigación e Innovación - ANII (Beca POS_NAC_2013_1_11407) y Comisión Sectorial de Investigación Científica - CSIC (Proyecto I+D 964).



Estudio cinético de la extracción líquido-líquido de glicerol en biodiesel utilizando enzimas y detección quimioluminiscente mediante cámara web

Andrade, R.A.N.¹; Grünhut, M.^{2*}; Almeida Jr.¹, P.L.; Insausti, M.²; Domini, C.²; Fernández Band, B.²; Araújo, M.C.U.¹; Lima, R.A.C.¹

1. Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica/Quimiometria (LAQA). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil.

2. Laboratorio FIA, INQUISUR (CONICET)-Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

*e mail: mgrunhut@uns.edu.ar

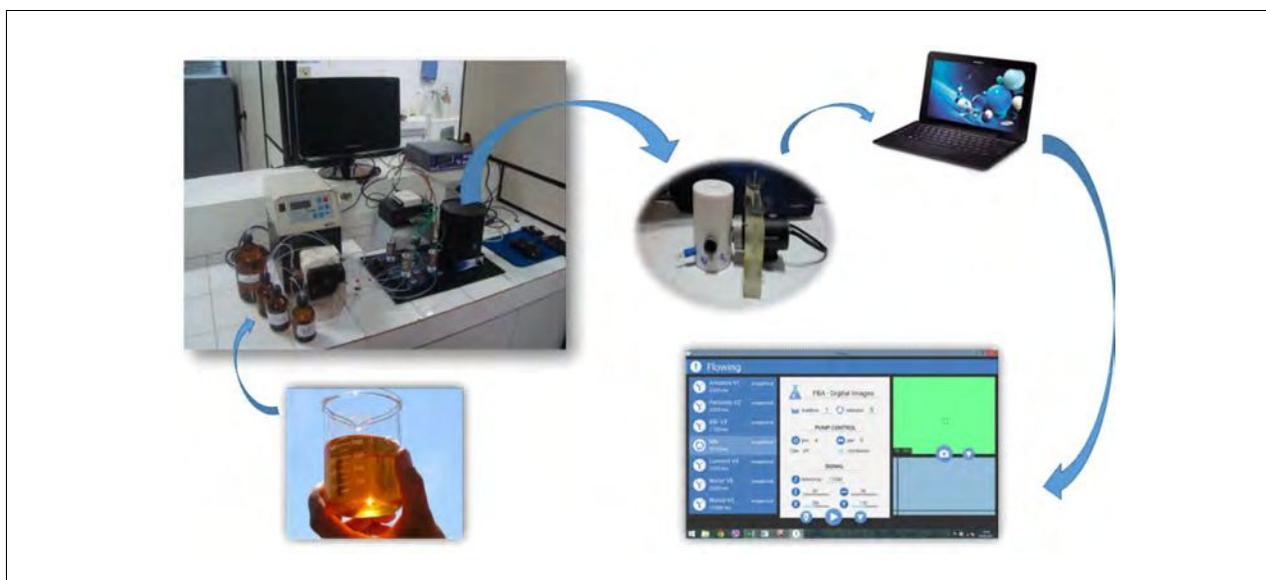
Para asegurar un adecuado funcionamiento de los motores, los aspectos más importantes en la producción del biodiesel son: reacción completa, remoción de glicerina, remoción de catalizador, remoción de alcohol y ausencia de ácidos grasos libres, entre otros. La presencia de pequeñas cantidades de glicerol libre en el biocombustible utilizado puro o en mezclas con gas oil puede representar la causa de algunos fallos en los motores [1]. En respuesta a este problema, la legislación brasileña ANP 42 y la norma americana ASTM D 6751, establecieron que la cantidad máxima de glicerol libre permitida es de 0,02%(p/p).

En el presente trabajo, se propone un sistema automático Flow-batch, el cual permite la extracción líquido-líquido con agua y posterior cuantificación del glicerol presente en muestras de biodiesel comercial (B100)[2]. El método involucra el uso de un método enzimático comercial TG Color GPO/PAP (Wiener Lab., Argentina) comúnmente empleado en el análisis de triglicéridos en sangre y suero. La reacción secuencial entre el glicerol extraído en la fase acuosa y las enzimas lipoprotein lipasa, glicerol quinasa y glicerol 3-fosfato oxidasa genera peróxido de hidrógeno, el cual posteriormente reacciona con luminol en medio alcalino y en presencia de Co como catalizador, para generar una señal quimioluminiscente en función del tiempo. La señal es adquirida utilizando una cámara web convencional y una programación en código flash para la conversión y tratamiento de las señales. Las variables químicas fueron optimizadas (luminol: 1×10^{-3} mol L⁻¹, Co: 1×10^{-6} mol L⁻¹) y el método fue aplicado satisfactoriamente a muestras de biodiesel comerciales (B100) obtenidas de diferentes refinerías de Brasil y Argentina. El mismo presentó una frecuencia de muestreo de 5 h⁻¹, un rango lineal de $3,75 \times 10^{-3}$ - $5,00 \times 10^{-2}$ % (p/p) y una repetibilidad, expresada como RSD, de 4,10 % (n=5).

Referencias

[1] Chen, W.C.; Li, P.Y.; Chang, J.L.; Zen, J.M. (2015) *Electrochimica Acta*, 153, 295-299

[2] Lima, M.B.; Insausti, M.; Domini, C.E.; Pistonesi, M.F.; Araújo, M.C.U.; Fernández Band, B.S. (2012) *Talanta*, 89, 21-26



Determinación de coenzima Q10 utilizando nanopartículas molecularmente impresas

Contin, M^{1, 3}; Bonelli, P^{2, 4}; Cukierman, A^{2, 4}; Lucangioli, S^{3, 4}; Tripodi, V^{3, 4*}

1. CIHIDECAR, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Intendente Guiraldes 2160, CABA.
2. PYNMATE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Intendente Guiraldes 2160, CABA.
3. Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA. Junín 956, CABA.
4. CONICET

*e-mail: vtripodi@ffybu.uba.ar

La impresión molecular constituye una estrategia para introducir una memoria molecular en un material polimérico. Los monómeros utilizados en la síntesis polimerizarán alrededor de una molécula templada generando cavidades complementarias al mismo. Luego de la remoción del templado estas cavidades quedarán disponibles para reconocer este u otro analito similar. Los polímeros molecularmente impresos (MIPs) han sido utilizados como sensores, para cromatografía, catálisis y en extracción en fase sólida (MISPE) [1].

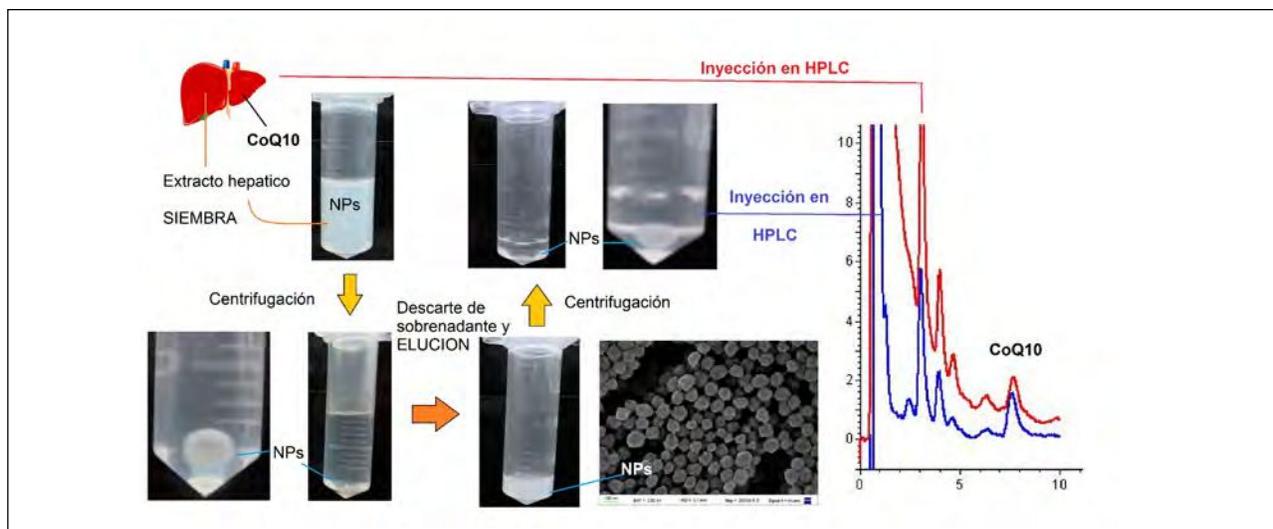
Para optimizar el desempeño de los MIPs diversas estrategias de síntesis se han desarrollado, como la polimerización en bloque y por precipitación. En un trabajo previo reportamos la síntesis de un MIP por polimerización en bloque capaz de interactuar con la coenzima Q10 (CoQ10), un importante intermediario de la cadena transportadora de electrones e implicada en diversas patologías mitocondriales [2]. El objetivo de este trabajo es miniaturizar dicho polímero en forma de nanopartículas (NPs) y utilizarlo en un procedimiento de MISPE para el análisis de CoQ10 en una muestra biológica.

El tamaño de las NPs optimizadas determinado por DLS fue de aproximadamente 80 nm con un bajo índice de polidispersión. La movilidad electroforética y el potencial z establecieron que las NPs poseen carga negativa. El estudio de isotermas de adsorción-desorción de N₂ determinó una estructura mesoporosa con una gran área superficial (80 m² g⁻¹).

La capacidad de reconocimiento de CoQ10 expresado como la diferencia de la cantidad de CoQ10 retenida por el MIP menos el polímero blanco, fue superior para las NPs que para el polímero sintetizado en bloque. Las NPs fueron utilizadas como fase estacionaria en un procedimiento de MISPE, previo al análisis de CoQ10 de hígado bovino por HPLC, lo que permitió disminuir la concentración de interferentes, mejorar la línea de bases y disminuir el efecto matriz en comparación con el análisis del extracto crudo.

Referencias

- [1] Gagliardi, M *et. al.* (2015) *Future Medical Chemistry*, 7, 123-138.
- [2] Contin, M. *et. al.* (2014) *Analytical Chimica Acta*, 807, 67-74.



Síntesis y aplicación de nanopartículas de ferrita de níquel para la extracción en fase sólida de norfloxacina

Springer, V.^{1,2*}; Pecini, E.¹; Segundo M.²; Avena, M.¹

1. INQUISUR (UNS-CONICET), Av. Alem 1253, CP 8000, Bahía Blanca, Argentina.
2. UCIBIO, REQUIMTE, Departamento de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Rua de Jorge Viterbo Ferreira, 228, 4050-313 Porto, Portugal.

*e-mail: valeria.springer@uns.edu.ar

Las fluoroquinolonas (FQs) son antibióticos que se utilizan comúnmente en medicina humana y veterinaria ya que son efectivos contra una amplia gama de bacterias Gram positivas y negativas. Debido a su excesivo uso, estos compuestos y sus metabolitos activos pueden encontrarse en sistemas acuosos naturales[1,2].

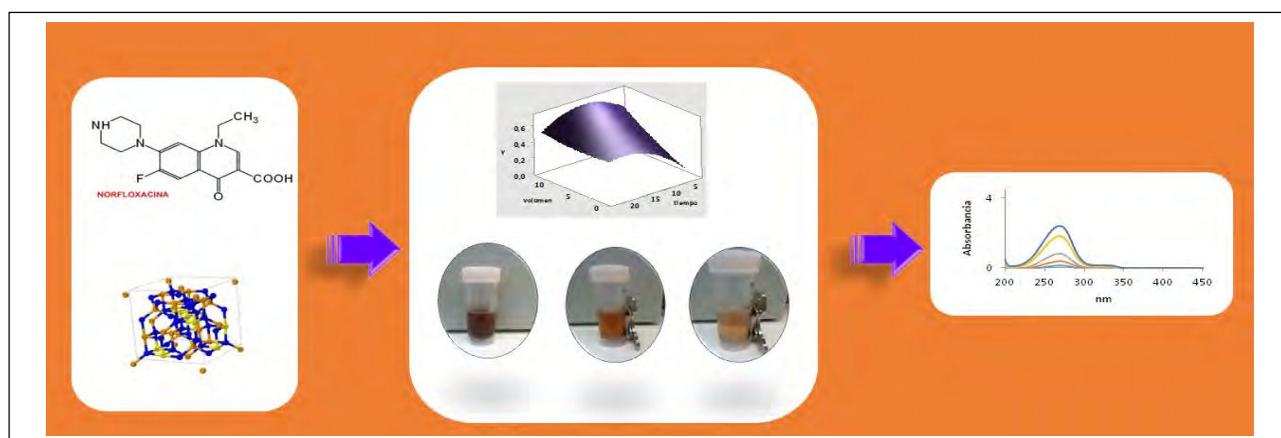
El uso de nanopartículas magnéticas como adsorbentes ha generado notable repercusión debido a la elevada superficie específica que poseen y la ventaja de poder ser separadas mediante la aplicación de un campo magnético externo[3].

En el presente trabajo, se emplearon nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) para el estudio de la extracción y preconcentración de norfloxacina en medio acuoso. La NiFe_2O_4 se sintetizó empleando el método de co-precipitación de sales en medio alcalino y la caracterización se realizó por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, isothermas BET y análisis térmico diferencial, entre otros. El tamaño promedio de las NiFe_2O_4 fue de 16 nm con una superficie específica de $36,91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y momento de magnetización de 26 emu g^{-1} . Por otro lado, se realizó el estudio de las variables involucradas en la extracción de norfloxacina (tiempo, pH y volumen de muestra) en solución acuosa, utilizando 8,00 mg de NiFe_2O_4 , y se empleó un diseño central compuesto con el objetivo de optimizar las variables previamente identificadas como significativas. Finalmente, se realizaron estudios de desorción empleando solventes orgánicos a distintos pH, resultando óptima la mezcla acetonitrilo/hidróxido de amonio (70:30 v/v). La cuantificación de norfloxacina se realizó espectrofotométricamente a 277 nm, en un intervalo de concentraciones entre 0,70 y $5,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ (RSD: 1,8%, n= 6; $R^2= 0,9991$; LOD: $0,092 \mu\text{g mL}^{-1}$; LOQ: $0,31 \mu\text{g mL}^{-1}$).

La metodología propuesta es económica, eficiente y sencilla por lo que se discutirá la aplicación en el análisis de muestras reales de agua superficial de la zona de Bahía Blanca.

Referencias

- [1] Sturini, M.; Speltini, A.; Maraschi, F.; Pretali, L.; Ferri, E.N; Profumo, A. (2015). *Chemosphere*, 134, 313-318.
- [2] Golet, E.M.; Alder, A.C.; Giger, W. (2002). *Environmental Science and Technology*, 36, 3645-3651.
- [3] Zhang, M.; Zhou, Q.; Li, A.; Shuang, C.; Wang, W.; Wang, M. (2012). *Journal of Chromatography A*, 1316, 44- 52.



Extracción en fase sólida utilizando mini-columnas cargadas con fibras de bambú impregnadas con batocuproína para la especiación de cobre en vinos blancos y determinación en alimentos por FAAS

Teodoro, MTF¹; Dantas, A F²; Teixeira, L S G; Dias, F de S^{3,*}

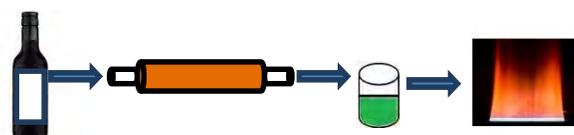
1. Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Universitário de Jequié, 45200-000, Jequié, Bahia, Brasil.
2. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia, 40170-115, Brasil.
3. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Campus Universitário de Cruz das Almas, 44380-000, Cruz das Almas, Bahia, Brasil.

*e-mail: fabiosdias@yahoo.com.br

La especiación de cobre en vinos es de gran importancia pues la presencia y la forma química del cobre puede llevar a la pérdida de la calidad del vino y cambios en sus características organolépticas. En este trabajo se propone el uso de una minicolumna que contiene fibras de bambú impregnadas con batocuproína para la preconcentración de cobre en alimentos y especiación en vinos blancos por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS). Fue realizado un diseño experimental de dos niveles (2^4) para evaluar la significancia de las variables: flujo de elución, flujo de preconcentración, concentración del buffer y pH. El análisis del gráfico de Pareto mostró que para los niveles estudiados todas las variables fueron estadísticamente significativas. Entonces para determinar las condiciones críticas fue aplicada la matriz de Doehlert como metodología de superficie de respuesta. Las condiciones experimentales óptimas fueron: flujo de elución de $10,0 \text{ mL min}^{-1}$, flujo de preconcentración de $8,0 \text{ mL min}^{-1}$, concentración del buffer $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ y pH de 5,5. El método presentó una precisión, expresada como desviación estándar porcentual (RSD%), de 2,70 y 2,79% para 5 y $20 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, el límite de detección fue de 0,5 y el límite de cuantificación fue de 1,66. El factor de enriquecimiento del método fue de 33. La exactitud fue confirmada por el análisis de materiales de referencia certificado NIST 1573a y test Spike que presentó recuperaciones entre 93 y 100%. El método fue aplicado para análisis de especiación de cobre libre y complejado en vinos blancos elaborados en Argentina, Brasil, Chile y Portugal. La concentración de cobre libre varió de 2,30 hasta $11,11 \mu\text{g L}^{-1}$, y la especie complejada varió de 11,70 hasta $24,50 \mu\text{g L}^{-1}$. Con este método también fue posible determinar cobre total en harinas y condimentos, en los cuales la concentración de cobre varió de 0,89 hasta $5,17 \mu\text{g g}^{-1}$.

Agradecimientos

Fapesb, CAPES e CNPq



Extracción coacervativa asistida por coprecipitación. Análisis de pesticidas organofosforados en agua mediante HPLC

Mammana, S.B.¹; Camargo, A.B.^{2,3,4}, Altamirano, J.C.^{1,2,4*}

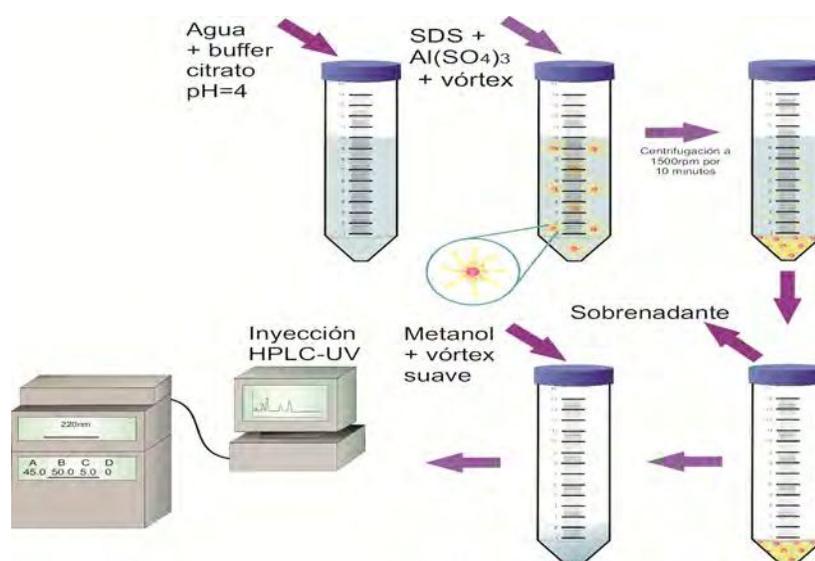
1. IANIGLA-CONICET, Av. Ruiz Leal S/n Parque Gral. San Martín, Mendoza
2. UNCuyo, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Padre Contreras 1300. Mendoza
3. IBAM-CONICET, Chacras de Coria, Lujan, Mendoza
4. UNCuyo, Facultad de Cs. Agrarias, Chacras de Coria, Lujan, Mendoza

*e-mail: jaltamirano@mendoza-conicet.gob.ar

Los pesticidas organofosforados u OPPs (organophosphorus pesticides) son ampliamente utilizados en prácticas agrícolas para atacar plagas y en control de enfermedades. Su lenta degradación en el ambiente y su propagación en aire, suelo y agua provocan daños sobre toda la biota, causando en los animales parálisis neuromuscular y muerte, entre otros efectos. Asimismo, hay pruebas abrumadoras de que su empleo produce efectos significativos en la calidad del agua y serias consecuencias ambientales. Es por esto que es de gran interés desarrollar metodologías específicas para su análisis. La preparación de muestras es un paso crucial que permite preconcentrar/extraer analitos en niveles traza como los OPPs. Su extracción desde muestras de agua han sido llevadas a cabo usando extracciones como la extracción líquido-líquido convencional o LLE (liquid-liquid extraction) [1] y la extracción en fase sólida o SPE (solid-phase extraction), las cuales utilizan grandes volúmenes de solventes tóxicos. Como alternativa a las LLE convencionales, se propuso desarrollar una metodología novedosa basada en extracción coacervativa asistida por coprecipitación utilizando un surfactante aniónico como fase de extractante. Se analizaron 5 OPPs: guthion, parathion, fenitrothion, methidathion y chlorpyrifos en muestras de agua de distinto tipo previo a HPLC-UV. Bajo condiciones experimentales optimizadas la metodología presentó un rango lineal entre 0,15-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ con coeficientes de correlación mayores a 0,99; límites de detección entre 0,012 y 0,083 $\mu\text{g L}^{-1}$ y límites de cuantificación entre 0,15 y 0,37 $\mu\text{g L}^{-1}$. Las recuperaciones en muestras reales se encontraron entre 60,5 y 99,5% para los 5 OPPs, con valores de RSD que variaron entre 1,05 y 1,15 (n=3), encontrándose 7,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de methidathion y 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de clorpyrifos en agua de pozo. Los resultados revelaron que la metodología desarrollada involucra una preparación de la muestra eficiente permitiendo la determinación de los 5 OPPs de interés mediante HPLC-UV.

Referencias

- [1] Pinho, G. (2010). Food control, 21, 10, 1307-1311



Extracción en fase sólida utilizando mini-columnas cargadas con fibras de bambú impregnadas con 2-(5-bromo-2-piridilazo)5-dietilaminofenol para la preconcentración y determinación de níquel en agua y sedimentos por FAAS

da Silva, D.G¹; de Souza Dias, F.^{2*}

1. Universidade Federal da Bahia
2. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

*e-mail: fabiosdias@yahoo.com.br

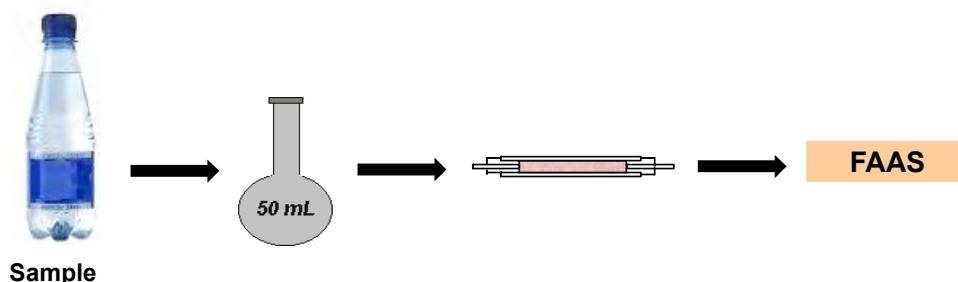
Los metaestóxicos pueden causar riesgo a la salud de los seres vivos. La exposición a metales como el Níquel está relacionada con algunas enfermedades [1]. En este trabajo se desarrolló un método de preconcentración basado en la extracción en fase sólida utilizando una mini-columna cargada con bambú e impregnada con 2-(5-bromo-2-piridilazo)5-dietilaminofenol, para la determinación de níquel en agua y sedimentos por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS). Las variables: tipo de eluyente, flujo de elución, flujo de preconcentración, concentración del buffer y pH fueron optimizadas utilizando una metodología univariada. El adsorbente fue caracterizado utilizando análisis químico por EDX y la morfología por microscopía electrónica de barrido. La precisión del método, expresada como desviación estándar porcentual (RSD%) fue de 3,4 y 3,8% para 50 y 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, el límite de detección fue de $0,75\mu\text{g L}^{-1}$ y el límite de cuantificación fue de $2,5\mu\text{g L}^{-1}$. El factor de enriquecimiento del método es de 78. La exactitud fue confirmada por el análisis de materiales de referencia certificados NIST 1944. Mediante test de sembrado (Spiking) se obtuvieron recuperaciones entre 90 y 110%. El método fue aplicado para análisis de agua de río, de consumo humano y sedimentos. La concentración de níquel varió de 4,0 hasta $6,3\mu\text{g L}^{-1}$ para muestras de agua y de 3,7 hasta $4,0\mu\text{g g}^{-1}$ para muestras de sedimento.

Referencias

- [1] Dias, F. (2013). *Microchem. Journal*, **106**, 363-367.

Agradecimientos

CNPq, CAPES y Fapesb



Evaluation of contamination by metals and metalloids in sediment samples of industrial area from the city of Simões Filho / BA - Brazil by sequential extraction

Paulo, G.M.M.(PG)^{1*}; Silva, V.P. (PG)²; Ferreira, S.L.C.(PQ)¹; Lopes, W.N. (PQ)²; Santos V.S. (TC).¹; Santos, D.C.(PG)¹

1. Chemical Institute – Federal University of Bahia, Barão de Jeremoabo Street, s/n, Salvador –BA, Brazil.
2. University of Bahia, Silveira Martins Street, 2555, Cabula, CEP: 41195-001, Salvador - BA.

*e-mail: gmaciell88@outlook.com

The soil and sediment are naturally good bio-accumulators of various contaminants, particularly metals and metalloids species, it is essential that continuous evaluation of the content of these in this compartment, both in terms of that strongly connected, as to what is easily exchangeable. To carry out this evaluation the proposal of the use of BCR protocol (European communities Bureau of Reference) adapted to approximate sequential extraction processes for the determination of these species in different fractions of soil or sediment [1] in the samples from eight different places in Simões Filho/BA- Brazil. This protocol is based on three steps. The first step is to evaluate the concentration of easily exchangeable species from an extraction with a weak acid (acetic acid); In the second step is used a reducing agent (hydroxylamine), which promotes the dissolution of metal oxides; In the third stage the hydrogen peroxide and ammonium acetate are added (at different times) to extract the oxidizable species. Between the execution of each step was necessary to wash the sample with ultrapure water. The results can be seen in Table 1, the analysis of each point was performed in triplicate and with the use of the analytical blank.

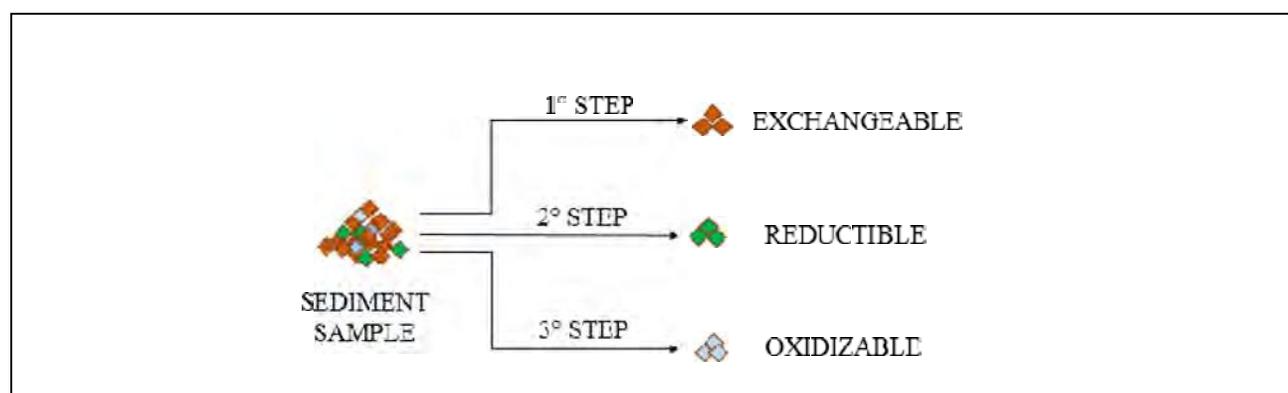
	Cd				Cr				Cu				Fe			
	Min.	Máx.	AM	SD	Min.	Máx.	AM	SD	Min.	Máx.	AM	SD	Min.	Máx.	AM	SD
Step 1	< LOQ	< LOQ	----	----	0,16	2,66	1,14	0,61	0,32	4,65	1,54	1,22	8,11	164	41,2	32,8
Step 2	0,03	0,76	0,29	0,2	< LOQ	< LOQ	----	----	< LOQ	0,98	0,29	0,44	387	1044	644	159
Step 3	< LOQ	< LOQ	----	----	< LOQ	< LOQ	----	----	0,43	19,6	9,64	4,35	< LOQ	< LOQ	----	----
	Pb				V				Zn				Mn			
	Min.	Máx.	AM	SD	Min.	Máx.	AM	SD	Min.	Máx.	AM	SD	Min.	Máx.	AM	SD
Step 1	< LOQ	1,5	0,38	0,38	< LOQ	2,9	0,34	0,93	0,4	5,63	2,15	1,1	76,4	797	316	173
Step 2	2,18	11,2	7,92	2,98	< LOQ	0,32	-----	0,34	1,99	30,9	13,9	7,48	586	2383	1516	565
Step 3	< LOQ	< LOQ	-----	-----	< LOQ	8,34	-----	3,77	< LOQ	< LOQ	-----	-----	72,9	399	222	100

Table 1. Concentration data (mg Kg⁻¹) of metals and metalloids in each step of the sequential extraction protocol.

The results show the fluctuating values evaluated species, which is expected due to the heterogeneity of environmental samples. High concentrations of manganese were found in all samples, which can be indicative of contamination in the region.

References

- [1] Tellier, C. G.S.; Astruc, M. Trends in analytical chemistry, vol. 2, nº 6+7, 2002.



Desarrollo y validación de un método para el tratamiento de muestra de suelo y posterior separación y detección de OCPs por GC

*Avendaño, M.¹; Roque, P.³; Filippini, E.²; Estrabou, C., Palomeque, M.¹; Palacios, E.³

1. CICTERRA. FCEfyN, Universidad Nac. de Córdoba. Av. Vélez Sarsfield 1611, X5016GCA - Córdoba, Argentina.
2. CERNAR (Centro de Ecología y Recursos Naturales Renovables Dr. R Luti.). Av. Vélez Sarsfield 1611, X5016GCA – Córdoba, Argentina.
3. CEQUIMAP (Centro de Química Aplicada), FCQ – Universidad Nacional de Córdoba – Argentina Medina Allende y Haya de la Torre, X5000HUA- Córdoba - Argentina.

*e-mail: avendano.mc@gmail.com

Durante las últimas décadas, la actividad agrícola en Argentina ha ido creciendo. Paralelamente, se incrementó el desarrollo de nuevas tecnologías y generación de mayor número de fitosanitarios [1]. Muchas especies químicas utilizadas para el control de plagas en la producción de cultivos, como los compuestos organoclorados (OCPs), tienen alta persistencia en el ambiente y representan una amenaza para distintos sistemas biológicos. Por ello, realizar una detección temprana, conocer las consecuencias y realizar un monitoreo de dichas especies es de vital importancia en evaluaciones de riesgo ambiental [2].

El objetivo de este trabajo fue desarrollar y validar un método de tratamiento de muestra y posterior separación y detección de OCPs mediante cromatografía gaseosa (CG) con detección de captura electrónica (ECD), más simple y menos costosa y agresiva con el ambiente.

Actualmente existen diversas metodologías que permiten la extracción y posterior detección de residuos de OCPs en diferentes matrices. En suelos, la técnica de extracción comúnmente empleada es la propuesta por la EPA 3540C [3]. Dicho método de rutina requiere mucho tiempo y uso de cantidades considerables de solventes tóxicos.

El método que se propone se desarrolló para el tratamiento de muestras de suelo y determinación de 18 pesticidas organoclorados de interés como Endrin, Clorbenzilato, Clorpirifos, alfa y beta-HCH, entre otros. A 10g de la muestra de suelo se le hace una extracción de los analitos utilizando 45mL de una mezcla extractante hexano-acetona 1:1 y sometiéndola a ultrasonido durante 15min a 25°C en un tubo tipo Falcón. La solución extraída es insertada en el GC (Thermo, columna HP-5 columna 50mx0,25; 0,25µm) con inyector automático para obtener la señal correspondiente

La exactitud del método fue evaluada por la adición de un grupo de OCPs estándar a la muestra en estudio y en concentraciones intermedias dentro del rango de linealidad. Los porcentajes de recuperación varían, en general y según el OCP, de un 70% a 102,87%.

El método propuesto, resulta simple, exacto y representa una buena alternativa a los métodos ya existentes. Presenta dos ventajas muy importantes como son la considerable disminución del tiempo para el tratamiento de la muestra y del volumen de mezcla extractante, disminuyendo así la agresividad al medioambiente.

Referencias

- [1] Herbert, P.; Morais S.; Paiga P.; Alves A.; Santos L. (2006) *Anal Bioanal Chem*, 384: 810–816
- [2] S.E. Hrudey, W. Chen, C.G. Rousseaux, 1996. *Bioavailability in Environ.Risk Assess.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- [3] Method 3550B, "Soxhlet extraction", U.S. *Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory*, Cincinnati.

Método rápido de extracción de metales en hortalizas asistido por ultrasonido

Fenske, P¹; Garrido, M^{1,2}; Álvarez, M^{1,2}; Domini, C^{1,2}

1. Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253-Bahía Blanca.
2. Sección Química Analítica, INQUISUR-CONICET-UNS, Av. Alem 1253-Bahía Blanca.

*e-mail: malvarez@criba.edu.ar

Con el nombre genérico de hortaliza, se entiende a toda planta herbácea producida en la huerta, de la que una o más partes pueden utilizarse como alimento [1]. Los análisis para determinar el contenido de elementos tóxicos y bio-tóxicos en hortalizas o vegetales, se llevan a cabo para diagnosticar el desarrollo anormal de la planta [2], también pueden utilizarse como bio-indicadores para establecer el grado de contaminación relacionada con los productos químicos del ambiente. Además, cobre, hierro, zinc, magnesio, manganeso y cromo, presentes en cantidades traza (micronutrientes), también pueden ser fuente de toxicidad si se encuentran en elevadas concentraciones en la dieta [3].

En este trabajo, se desarrolló un método de extracción de sodio, calcio, magnesio, potasio, cobre, manganeso, hierro y zinc en hortalizas que resulta sencillo y con bajos consumos de reactivos. Para realizar la extracción de metales en hortalizas se pesó $0,250 \pm 0,001$ g de cada muestra liofilizada, se adicionó 0,80 mL de HCl/ HNO₃ (1+1). Se sonicó durante 90 segundos con ciclos de 45s de sonicado y 10 segundos apagado, con una amplitud de 20%. El método de referencia de la AOAC [4] se llevo a cabo para realiza la comparación. Los metales se determinaron por ICP-OES.

El método propuesto es fiable, ya que presenta adecuadas recuperaciones (75-102%) para la mayoría de los metales estudiados y con una precisión aceptable. Además, el método de extracción propuesto sólo consume noventa segundos (90 s), mientras que el método convencional necesita por lo menos 30 h. Las variables relacionadas con el proceso de extracción se optimizaron mediante el diseño de experimentos, lo que contribuyó a disminuir los volúmenes de ácidos utilizados y el tiempo empleado en el pretratamiento de la muestra.

Referencias

- [1] Código Alimentario Argentino, capítulo XI, Artículos: 819 al 981 - Alimentos Vegetales. http://www.anmat.gov.ar/alimentos/normativas_alimentos_caa.asp. Actualizado al 06/2013
- [2] Reilly C., *Metal contamination of food: Its significance for food quality and human health*. 2002, (3rd ed., pp. 12–22). Oxford: Blackwell
- [3] Ahmed, F. E. *Trace metal contaminants in food. Environmental contaminants in food*. 1999 (pp. 146–214). Sheffield: CRC Press
- [4] AOAC (1990) Official methods of analysis (15th ed.), Association of Official Analytical Chemistry, Washington, DC.

Técnica de preparación de muestra novedosa para la determinación de PBDE en muestras de leche

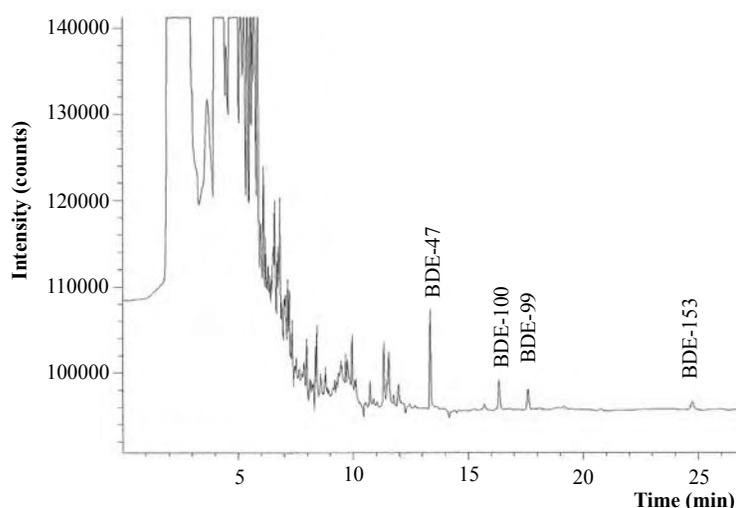
Berton^{P^{1,2}}, Locatelli, D^{3,4}, Mammana, S.B.², Camargo A^{2,3,4*}, Altamirano J^{1,2}

1. FCEN-UNCuyo, Mendoza
2. IANIGLA-CONICET, Mendoza
3. IBAM-CONICET, Mendoza
4. FCA-UNCuyo, Mendoza

Los difenil éteres polibromados (PBDE) son contaminantes orgánicos reconocidos como disruptores endocrinos, incluso en concentraciones traza (ng/g). Su análisis es de gran interés en los campos toxicológicos y ambientales. La metodologías analíticas de preparación de muestras incluyen pasos de extracción y limpieza antes de su análisis por cromatografía de gases (GC). La técnica Extracción de Punto Nube (CPE) se considera una técnica amigable con el medio ambiente ya que emplea tensioactivos para reemplazar los solventes orgánicos. La técnica retro-extracción asistida por ultrasonido (UABE) fue utilizado anteriormente por nuestro grupo para acoplar CPE con GC para la determinación de los PBDE en muestras de agua del medio ambiente.

En el presente trabajo, la metodología basada en la CPE y UABE se optimizó para la determinación de PBDE (BDE-47, -99, -100, -153) en muestras de leche materna. Debido a la gran complejidad de las muestras, otra técnica de extracción, llamado Extracción Asistida por Ultrasonido (UAE), fue requerida previo a CPE para lixiviación de los analitos. Se analizó la influencia de las variables experimentales sobre las respuestas analíticas mediante el uso de diseños experimentales basados en pruebas estadísticas (Plackett-Burman y compuesto central Designs). Varios parámetros que pueden afectar la extracción PBDE por UAE, incluyendo tipo de solvente de extracción, su volumen, repetición de extracciones, entre otros, fueron evaluados. Posteriormente se optimizaron las variables involucradas en CPE y UABE, incluyendo desplazamiento por efecto salino, tiempos de extracción, y volúmenes de solventes. Finalmente las muestras fueron analizadas por GC-ECD (5ms no polares DB columna, gas portador: nitrógeno).

La recuperación de los analitos en muestras de leche resultó en el intervalo de 68 a 70%, con LOD en el rango de 50-500 pg/g, y una RSD (%) del 4,1 a 4,9% lo cual permite su aplicación para evaluar exposición de dichos contaminantes.



Cromatograma GC-ECD obtenido del análisis de leche de pecho adicionado al nivel de 1 ng/g con cada BDE-47, -99, -100, -153.

Desarrollo de una técnica de extracción lipídica asistida por microondas aplicada a muestras vegetales. Determinación por cromatografía de gases con detección por ionización de llama y espectrometría de masa

Consiglio Diez, L* ; Romero, L

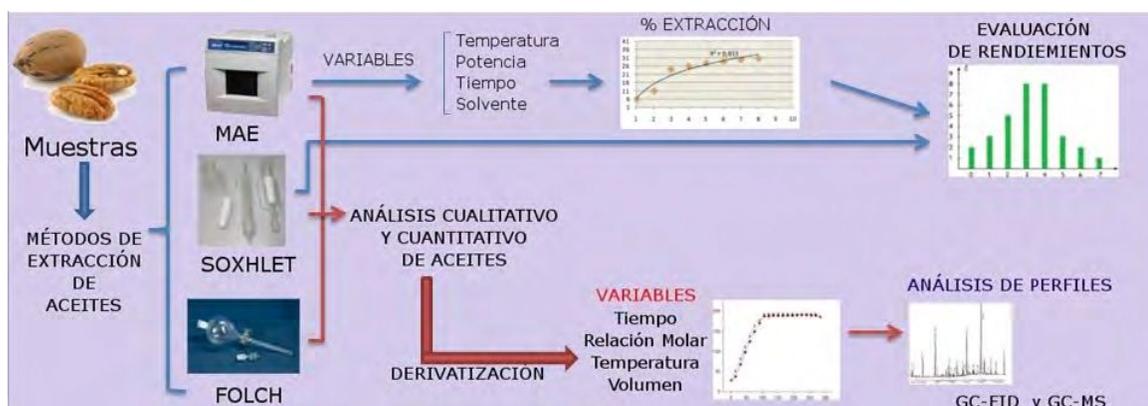
Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos –LIDMA-, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. Calle 47 y 115. La Plata. Argentina

*e-mail: ittoconsigliodiez@hotmail.com

Los aceites vegetales tienen importante rol funcional y sensorial en productos alimenticios debido a su composición de ácidos grasos y a su relación con las vitaminas lipo-solubles (A, D, E y K). Son fuente de energía y algunos se constituyen como ácidos grasos esenciales, como linoleico (18:2, n-6) y linolénico (18:3, n-3) que son parte responsable del crecimiento y la salud del organismo [1]. Como resultado del deseo de los consumidores de tener grasas saludables en la dieta, el análisis de ácidos grasos omega 3 y omega 6 que contienen los productos alimenticios se ha convertido en un área muy activa de muchas compañías alimenticias. En este trabajo se analizan y determinan perfiles “fingerprints” que caracterizan aceites vegetales de nuez y canola. Estos aceites están sujetos a la variabilidad biológica y se pretende establecer la calidad de los distintos lotes por cosecha y variedad. Se incluyen en el análisis aspectos que comprenden la optimización de variables de todas las etapas involucradas desde la extracción, derivatización, método cromatográfico, hasta la cuantificación final. Se comparan métodos de extracción tradicionales como Soxhlet y Folch [2] con extracción asistida por microondas, MAE. Se evalúan las distintas condiciones operativas involucradas en la extracción asistida por microondas considerando las variables relativas a la muestra, solvente, tiempo de irradiación y extracción, potencia de irradiación, relación entre cantidad de muestra – volumen de solvente, etc. La reacción de derivatización aplicada es la esterificación establecida en la norma ISO 5509:2000. Se evalúan los rendimientos y cambios en los perfiles cromatográficos obtenidos a partir de cada método de extracción aplicado. Se comparan resultados cuantitativos obtenidos por cromatografía con detección por ionización de llama y por espectrometría de masa. El método de análisis es aplicable al control de calidad de aceites comestibles con potencial aplicación a muestras de biodiesel.

Referencias

- [1] Ori-Jesu, E. O. A. and M. 2008. *African J. Biotechnol.* **7**, 4836–4842.
[2] Folch J, Lees M, S. S. G. 1957. *J. Biol. Chem.* **226**, 497–509.



Desarrollo de un procedimiento de microextracción en gota orgánica solidificada flotante para la preconcentración de cadmio en aguas minerales y determinación por FAAS

Peixoto, L.B.^{1*}, Barreto, J.A.¹, Meira, L.A., Dias, F. de S.²

1. Departamento de Química e Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Universitário de Jequié, 45200-000, Jequié, Bahia, Brasil.
2. Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Campus Universitário de Cruz das Almas, 44380-000, Cruz das Almas, Bahia, Brasil.

e-mail: leo.quimica@hotmail.com

El cadmio es un metal tóxico aún en bajas concentraciones, la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece $3\mu\text{g L}^{-1}$ como la concentración máxima permitida en aguas para consumo humano [1].

El objetivo del presente trabajo fue desarrollar un método analítico basado en la microextracción en gota orgánica solidificada y flotante para la preconcentración de cadmio en aguas minerales y posterior determinación por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS). Las variables de extracción fueron optimizadas utilizando la metodología univariada, las mejores condiciones experimentales fueron: pH 9,0, concentración del buffer $0,05\text{ mol L}^{-1}$, solvente extractor: 1-undecanol, volumen del solvente extractor $50\ \mu\text{L}$, concentración del complejante 0,03% m/v, tiempo de sonicación 3,0 minutos, tiempo de centrifugación 8,0 minutos, composición del solvente para dilución de la fase enriquecida (etanol:ácido nítrico) en la proporción de 2:1 (el volumen de la fase rica fue de $300\ \mu\text{L}$).

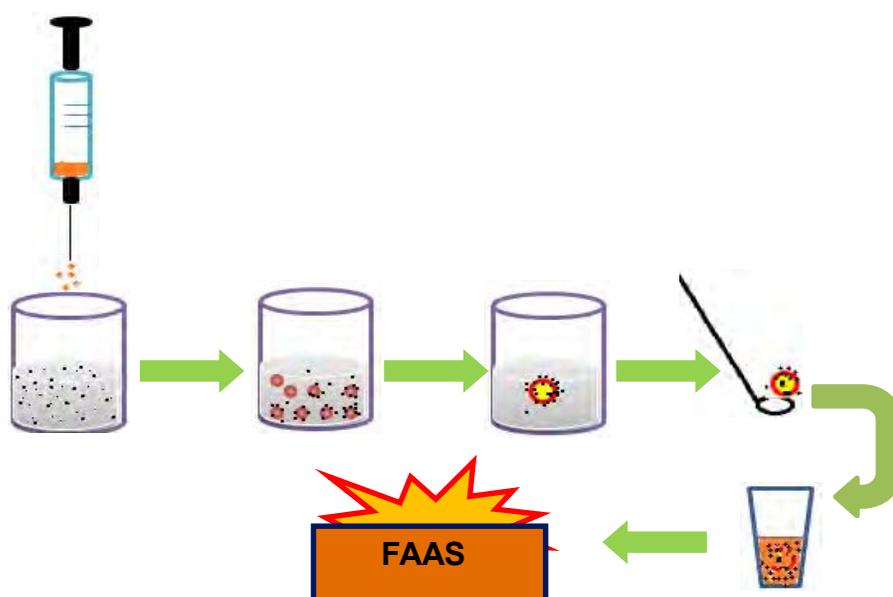
El método propuesto posibilitó la determinación de cadmio en muestras de agua mineral con límites de detección y de cuantificación de $0,7\mu\text{g L}^{-1}$ y $2,1\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, la precisión expresada como la desviación estándar relativa fue de 3,0 %. La exactitud del método fue evaluada analizando una muestra certificada de referencia de agua (Drink water Fresh). El test de adición/recuperación presentó recuperaciones que variaron entre 90 y 96%. Las concentraciones de cadmio encontradas en las muestras de diferentes marcas de agua mineral se encontraron por debajo del límite de cuantificación del método.

Referencias

- [1] Dias, F. (2013). *Microchemical Journal*, vol 106, pag 363-367.

Agradecimientos

CNPq, CAPES y Fapesb



Optimización de extracción multiresiduo para la determinación simultánea de residuos de anticoccidianos en hígado de pollo

Carrizo, D.; Azcárate, F.; Knobel, G.*; Boschetti, C.

Instituto de Procesos Biotecnológicos y Químicos (IPROBYQ) UNR – CONICET. Suipacha 531, (2000) Rosario.

*e-mail: gaston.knobel@gmail.com

El uso de diversos medicamentos usados en animales productores de alimentos o destinados al consumo directo, causan que estos compuestos se encuentren en varias clases de alimentos de origen animal [1]. En este proyecto se propone el estudio de residuos de medicamentos utilizados para tratar y prevenir la coccidiosis en animales.

Ante la demanda creciente por garantizar la inocuidad de los alimentos y debido a la cantidad creciente de compuestos a analizar, surge la necesidad de desarrollar métodos de extracción que puedan ser aplicados a una gran cantidad de residuos químicos, denominados métodos multi-residuo.

Uno de ellos se denomina QuEChERS, metodología basada en la partición de los analitos desde una fase acuosa conteniendo la matriz original y una fase orgánica. Luego de la etapa de extracción, se realiza una etapa de limpieza de la matriz utilizando extracción en fase sólida dispersiva [2].

Al contar este método con varias variables experimentales (solvente, tipo de sales, tiempos de mezclado, cantidad y tipo de sorbentes de extracción), es deseable realizar una correcta optimización de las mismas para obtener los mejores resultados posibles. Una estrategia es la optimización quimiométrica de estas variables realizando un número reducido de experimentos [3-5].

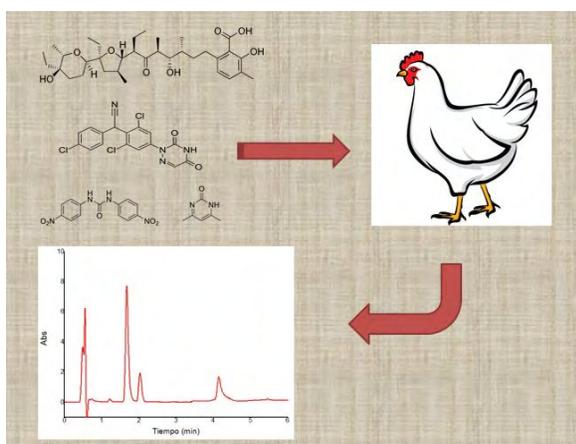
Objetivo. Optimización de la fase de extracción y de limpieza de muestra, con el objetivo de maximizar la efectividad de la extracción de los analitos.

Preparación de muestras. Las muestras de tejido se homogeneizaron y luego se extrajeron los analitos con un método QuEChERS optimizado. El análisis se realizó luego por HPLC.

Resultados. Con herramientas quimiométricas se realizó la optimización del método, utilizando en primera instancia un diseño Plackett-Burman para seleccionar las variables de mayor incidencia en el método, luego se utilizó un diseño central compuesto para optimizar el paso de extracción. Así, se incrementaron las recuperaciones de los analitos entre 2 y 3 veces.

Referencias

- [1] Aguilera-Luiz, M. M.; Vidal, J. L. M.; Romero-González, R.; Frenich, A. G (2008). J Chromatogr., 1205, 10-16.
- [2] Correia-Sá, L.; Fernandes, V. C.; Carvalho, M.; Calhau, C.; Domingues, V. F.; Delerue-Matos, C. (2012). J. Sep. Sci., 35, 1521-1530.
- [3] Martinez Delfa, G.; Olivieri, A.; Boschetti, C. E. (2009), Comput. Chem. Eng., 33, 850-856.
- [4] Spanilá, M.; Pazourek, J.; Farková, M.; Havel, J. (2005), J. Chromatogr., 1084, 180-185.
- [5] Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escalera, L. A. (2008), Talanta, 76, 965-977.



La clave para lograr una determinación exacta de arsénico y sus especies en aguas y alimentos...El tratamiento de las muestras.

Farías, S. S.*¹; Londonio, J.A.¹, Smichowski, P.N.^{1,2}

1. Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499 (1650), San Martín, Pcia. de Buenos Aires
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Av. Rivadavia 1917 (C1033AAJ), C.A.B.A.

La geomorfología de la tierra condiciona la ubicuidad del arsénico (As), caracterizado por su toxicidad y por la complejidad de especies orgánicas e inorgánicas en las que se encuentra presente. El As aparece en un amplio rango de concentraciones en agua y alimentos, por lo que su entrada en la cadena trófica es una realidad. El As(III) y el As(V) son las especies más tóxicas existentes en los alimentos y en el agua de bebida.

Se discutirá la preparación de muestras de agua en campo para determinar As total y su preservación con HCl, en vez de HNO₃, para técnicas que incluyan generación de hidruros. Para la determinación de especies en aguas, se comentará acerca del uso de agentes quelantes (EDTA), o métodos físicos para lograr su estabilización. Se obtuvieron sesgos de 5 a 7 % y precisión intermedia de 3 a 7% para materiales de referencia certificados de matriz (MRCm).

Para la determinación de As total en alimentos, se comentará que para ICP-OES o ICP-MS se pueden acometer diversos tipos de ataques ácidos (HNO₃, H₂SO₄) asociados a agente/s oxidante/s (H₂O₂, HClO₄). Sin embargo, cuando se utilizan absorción o fluorescencia atómica, asociadas a generación de hidruros, la preparación de las muestras se torna más compleja; se debe realizar igualmente un ataque con HNO₃, esta vez asociado a agentes de calcinación (MgO- Mg(NO₃)₂). La muestra así tratada debe ser calcinada con un programa *ad hoc* y luego tomada con HCl.

Para la determinación de especies de As en alimentos, se pueden realizar extracciones con metanol, metanol- agua, o ácidos diluidos. En el caso del ataque con HNO₃ 0.28M, específico para granos de arroz, que permite mantener las especies arsenicales presentes en esa matriz. Los sesgos fueron de 5 a 9% y la precisión intermedia de 5 a 10% para MRCm.

Evaluación de polifenoles en harinas de amaranto: efecto de la temperatura y la presencia de ácido en la extracción.

Consiglio Diez, L; Rodríguez, M.; Tironi, V*

Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA, CCT-La Plata CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP), calle 47 y 116 (La Plata).

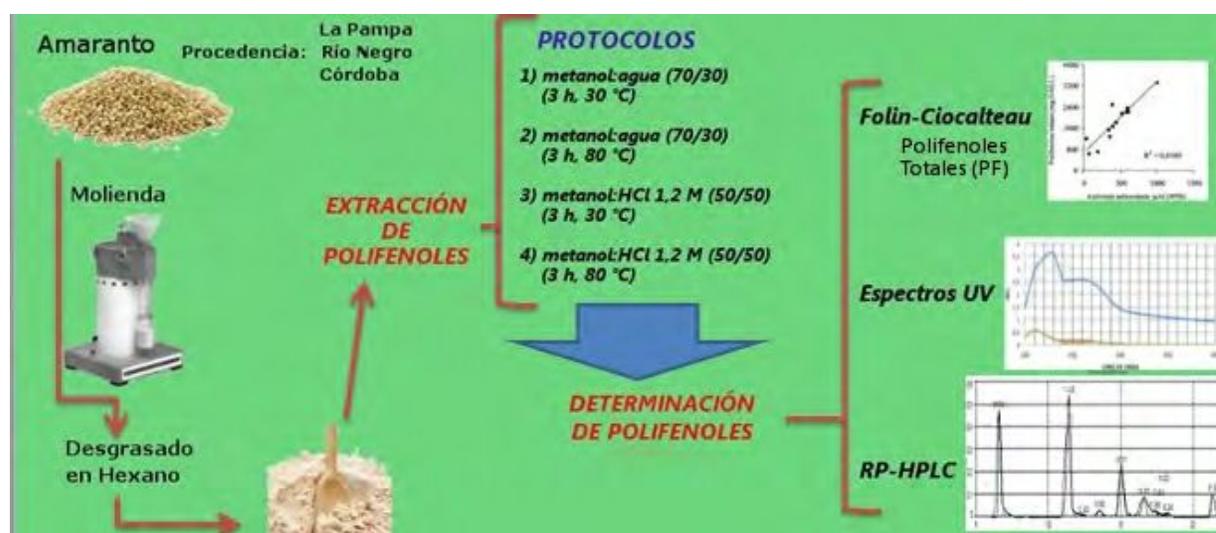
*e-mail: vtironi@quimica.unlp.edu.ar

El amaranto es un pseudocereal americano que presenta diversas propiedades benéficas desde el punto de vista nutricional y de la salud. Dentro de sus componentes potencialmente beneficiosos pueden mencionarse los polifenoles. Estos forman uniones con distintos componentes alimentarios, pudiendo ser liberados por tratamiento alcalino, ácido o enzimático. En nuestro país existe un creciente interés en el cultivo de amaranto, siendo *Amaranthus mantegazzianus* una de las especies propias de esta zona y que ha sido poco estudiada hasta el momento. El objetivo del trabajo fue estudiar los componentes fenólicos de la harina de *A. mantegazzianus*, evaluando la interacción con otros componentes. Se preparó harina a partir de semillas cultivadas en tres zonas de Argentina: La Pampa, Córdoba y Río Negro por molienda en un molino Udy utilizando una malla de 0,5 mm y posterior desgrasado con hexano. Se utilizaron distintos protocolos de extracción de polifenoles: 1) metanol:agua (70/30) (3 h, 30 °C); 2) metanol:agua (70/30) (3 h, 80 °C); 2) metanol:HCl 1,2 M (50/50) (3 h, 30 °C); 2) metanol:HCl 1,2 M (50/50) (3 h, 80 °C) [1,2]. En todos los extractos se analizaron: polifenoles totales (PT) por el método de Folin-Ciocalteu[3], espectros UV y composición mediante RP-HPLC[4].

El aumento de la temperatura entre 30 y 80 °C produjo solo un leve aumento (17-33 %) en la cantidad de PT extraídos. Similares resultados fueron obtenidos al utilizar HCl a 30 °C (aumento de 15-30 % en los PT). Sin embargo, la utilización de HCl cuadruplicó el contenido de PT cuando la extracción se realizó a 80 °C, indicando que en estas condiciones se logran liberar una gran cantidad de componentes polifenólicos. El polifenol mayoritario detectado fue la rutina. Se detectaron solo pequeñas diferencias entre las harinas de las tres zonas consideradas.

Referencias

- [1] Barba de la Rosa, A; Fomsgaard, I; Laureen, B; Mortensen, A; Olvera-Martínez, L; Silva-Sánchez, C; Mendoza-Herrera, A; González-Castañeda, J; De León-Rodríguez, A. (2009). *J. of Cereal Science*. 49, 117–121.
- [2] Czerwinski, J; Bartnikowska E, Leontowicz, H, Lange E, Leontowicz, M; Katrich, E; Trakhtenberg, S; Gorinstein, S. (2004). *J. of Nutritional Biochemistry* 15, 622-629.
- [3] Singleton V; Rossi, J (1965). *Am. J. Enol. Vitic.* 16, 3, 144-158.
- [4] Fabania, M; Luna L; Baronib, M; Monferran, M; Ighani M, Tapia A, Wunderlin D, Egly Feresina, G. (2015). *J. Functional Foods*, 5, 1347 –1356.



Determinación de PAHs en aguas del Río de La Plata mediante microextracción dispersiva empleando un líquido iónico de fosfonio.

Medina, G. *; Reta, M.

LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

*e-mail: gisellemedina@quimica.unlp.edu.ar

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son un grupo de compuestos orgánicos incluidos en la lista de contaminantes prioritarios de la EPA, por su carácter mutagénico y cancerígeno [1]. Debido a que se encuentran dispersos en el ambiente y a su alta toxicidad frente a la exposición humana, es de gran interés su determinación en distintas muestras ambientales [2].

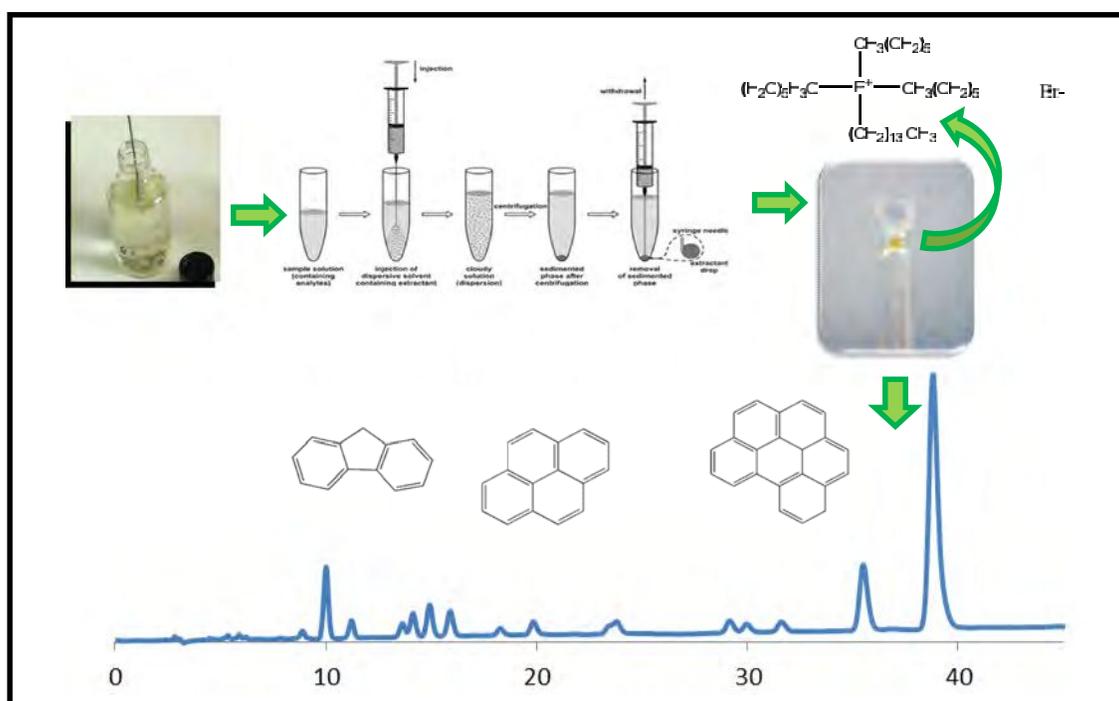
La mayor parte de las técnicas de extracción utilizan solventes orgánicos como por ejemplo la extracción Soxhlet y extracción por sonicación [3]. Sin embargo, desde hace unos años se ha puesto énfasis en reducir o eliminar el uso de contaminantes tóxicos, por lo que la utilización de los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) en microescala ha sido una alternativa eco-compatible para la extracción de compuestos orgánicos.

En este trabajo se empleó la microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) para la determinación de los 16 PAHs prioritarios de la EPA. Se empleó el líquido iónico bromuro de trihexil(tetradecil)fosfonio, menos denso que las matrices acuosas, lo que permite la extracción directa de la gota formada.

La metodología se optimizó por etapas, seleccionando tipo y volumen de solvente dispersante, tipo y volumen de líquido iónico, tiempo de extracción, concentración de sal y pH en la muestra acuosa. Esta última variable puede influir en el grado de asociación del RTIL. Se determinaron los 16 PAHs en muestras acuosas filtradas, procedentes del Río de la Plata de zonas cercanas al Polo Petroquímico de Ensenada y se determinaron las cifras de mérito más importantes del método analítico. La determinación se realizó mediante HPLC de fase inversa con detección DAD y Fluorescencia.

Referencias

- [1] USEPA, Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories, EPA/823/B-00/007, United States Environmental Protection Agency, (2000).
- [2] Culotta, L. (2006). *Marine Chemistry*, 99, 117-127
- [3] Jánská, M. (2004) *Analytica Chimica Acta*, 520, 93-103.



Desarrollo de un método de extracción de antocianinas en berenjenas (*Solanum melongena* L.) para su determinación por Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia

Trani, M.¹; Concellón, A.²; Keunchkarian, S.^{*1}

¹ LIDMA (Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

² CIDCA (Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

*e-mail: sonja@quimica.unlp.edu.ar

Las antocianinas son pigmentos naturales responsables del color de numerosas frutas, vegetales y flores. Tienen un rol importante en la fisiología vegetal y también en la industria alimenticia. Recientemente, el interés por los pigmentos antocianínicos se intensificó por los potenciales efectos terapéuticos sobre la salud humana, que están directamente relacionados con su capacidad antioxidante.

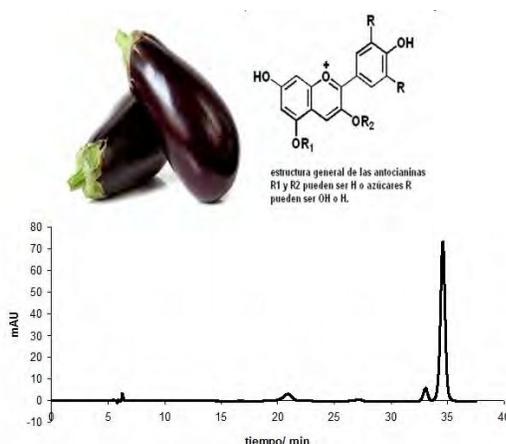
Las berenjenas (*S. melongena* L.) son mundialmente consumidas y producidas con bajo costo y se encuentran entre los 10 vegetales con mayor capacidad antioxidante debido a su alto contenido de ácido clorogénico y también de las antocianinas delphinidin-3-rutinósido (tulipanin) y/o delphinidin-3-(p-cumaroilrutinósido)-5-glucósido (nasunin) [1,2].

La primera etapa en el análisis es la extracción de los componentes activos a partir del material vegetal. La introducción de técnicas modernas de extracción tiende a mejorar parámetros como eficiencia, tiempo y consumo de solventes [3,4], así como también permitir la automatización del proceso. Entre ellas, la Extracción Asistida por Microondas despierta considerable interés dado su mecanismo especial de calentamiento, costo moderado y buen desempeño a presión atmosférica. La Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia en modo inverso (RP-HPLC) cuenta con la selectividad y sensibilidad adecuadas para la determinación posterior de estos compuestos.

El presente trabajo tiene como objetivos desarrollar un método eficiente de extracción acelerada por microondas para las antocianinas presentes en la piel de berenjenas, estudiando las diversas variables experimentales (tipo de solvente, potencia, tiempo, temperatura, agitación y ciclos de extracción) que inciden sobre la eficiencia del proceso para aumentar y/o alcanzar la eficiencia de extracción de las técnicas convencionales y permitir la automatización del procesamiento de las muestras. Además de optimizar un método cromatográfico que permita la separación de los analitos con una resolución adecuada en un tiempo de análisis mínimo utilizando una fase móvil no agresiva para la columna cromatográfica.

Referencias

- [1] Azuma, K.; Ohya, A.; Ippoushi, K.; Ichianagy, T.; Takeuchi, A.; Saito, T.; Fukuoka, H. (2008) *J. Agric. Food Chem.*, 56, 10154
- [2] Matsubara, K.; Kaneyuki, T.; Miyake, T.; Mori, M. (2005) *J. Agric. Food Chem.*, 53, 6272
- [3] Todaro, A.; Cimino, F.; Rapisarda, P.; Catalano, A. E.; Barbagallo, R. N.; Spagna, G. (2009) *Food Chem.*, 114, 434
- [4] Chan, C. H.; Yusoff, R.; Ngho, G. C.; Kung, F.W.L. (2011) *J. Chromatogr. A*, 1218, 6213



Desarrollo y optimización de una técnica de microextracción dispersiva empleando un líquido iónico de fosfonio para el análisis de herbicidas ariloxifenoxipropiónicos en alimentos derivados de soja

Lubomirsky, E.; Padró, J.; Reta, M.*

Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Métodos Analíticos (LIDMA), Fac. de Cs. Exactas. UNLP. Calle 47 y 115 (1900) – La Plata.

*e-mail: mreta@quimica.unlp.edu.ar

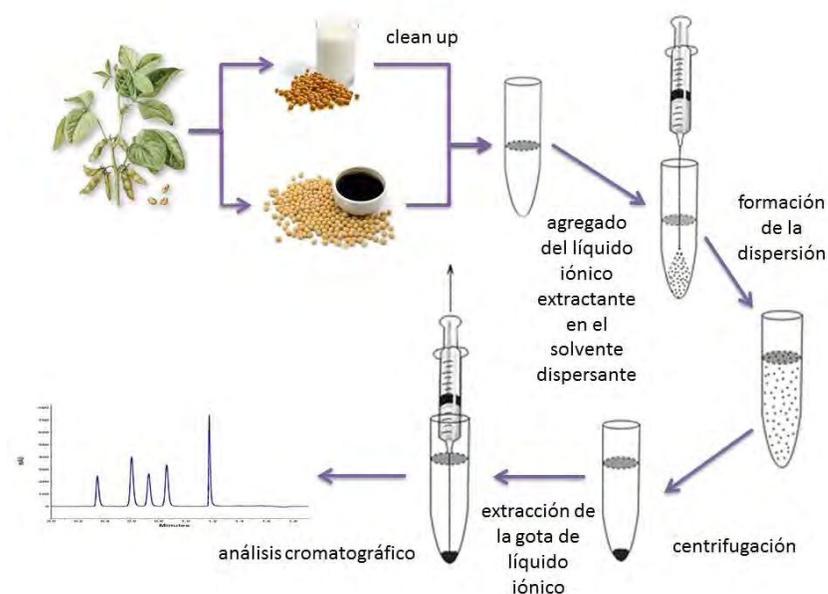
El empleo de líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) como solventes de extracción es un tema de actualidad y de permanente uso en la preparación de muestras, debido a su baja volatilidad, potencial ecocompatibilidad, estabilidad térmica y química y óptimas propiedades de solvatación. La técnica de microextracción líquido-líquido iónico dispersiva (MELLID), combina extracción y preconcentración de los analitos en un solo paso. En este proceso, un RTIL actúa como un solvente de extracción disuelto en un solvente dispersante y luego es inyectado rápidamente en la solución acuosa, generando una dispersión que favorece un rápido reparto de los analitos, y finalmente al centrifugar se separan las fases y se analizan los analitos preconcentrados en la fase extractante.

En este trabajo se desarrolló un método analítico para la determinación de cuatro herbicidas de la familia de los ariloxifenoxipropionatos (haloxifop-*p*-metil, quizalofop-*p*-tefuril, fenoxaprop-*p*-etil y propaquizafop) en alimentos derivados de soja. Los herbicidas estudiados son comúnmente utilizados para el control de la aparición de malezas y plagas en soja. Específicamente se trabajó con salsa de soja y leche de soja, los que debido a su complejidad requirieron pretratamientos de limpieza.

Para la aplicación de la técnica de MELLID, se ha utilizado el RTIL bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio $[(C_6)_3C_{14}P][NTf_2]$ como solvente de extracción. Las variables que afectaron al proceso de extracción fueron: tipo de RTIL, tipo y volumen de solvente dispersante, pH, tipo y concentración de sal, volumen de muestra y tiempos de extracción y centrifugación [1][2]. Se obtuvieron las cifras de mérito más importantes del método analítico: límites de detección y cuantificación (menores a 0,34 y 1,04 ppm respectivamente), rangos lineales (LOQ-9,26 ppm), precisión, recuperación y factores de enriquecimiento. Los analitos estudiados no fueron detectados en las matrices estudiadas. La metodología analítica empleada es simple, rápida, eficiente y de bajo costo, ya que requiere escasos volúmenes de solvente orgánico, resultando así un método atractivo desde el punto de vista analítico y de la química verde.

Referencias

- [1] J. M. Padró, M. E. Marson, G. E. Mastrantonio, J. Altcheh, F. García-Burnissen, M. Reta, *Talanta*, 107 (2013) 95-102.
- [2] J. M. Padró, R. Pellegrino Vidal, R. Echevarria, A. Califano, M. Reta, *J. Sep. Science*, 38 (2015) 1591-1600.



Evaluación del método de preparación de muestras “QuEChERS” para el control de doping de equinos

*De Cristófano, A. *; Oliver, C.*

Centro de Investigación y Control del Doping. Instituto Provincial de Lotería y Casinos. Diagonal 113 entre 62 y 118. La Plata.

*e-mail: angelestox@yahoo.com.ar

El control de doping requiere el análisis de concentraciones del orden de las ppb. Para ello es necesario un clean-up eficiente, pero los métodos de SPE en columna para muestras de elevada viscosidad, como es el caso de orinas de equinos, resulta generalmente impracticable. Por tal motivo comenzamos a evaluar el método QuEChERS basado en la extracción en fase sólida dispersiva, ampliamente usado para el análisis de pesticidas en muestras vegetales y adaptarlo a matrices biológicas.

Se seleccionaron 40 sustancias comúnmente halladas en el control del doping. Muestras de orina blanco fueron adicionadas con estándares para obtener concentraciones entre 0,2 a 400 ppb. Dichas muestras fueron analizadas en paralelo por el método QuEChERS y el sistema tradicional de extracción líquido/ líquido utilizado de rutina en nuestro laboratorio.

El sistema de QuEChERS, comercializado bajo la denominación DisQuE®, fue provisto por la firma Waters. Consta de dos tubos con reactivos preparados para las etapas de extracción y clean-up. Las muestras de orina fueron hidrolizadas enzimáticamente (β -glucuronidasa de *Helix Pomatia*) previamente a su extracción. Finalmente la separación y detección se realizó con el equipo de Cromatografía Líquida Acquity UPLC H-class y espectrómetro de masas tándem Xevo TQ-MS operado en modo M.R.M.

El análisis estadístico mostró una respuesta lineal para la mayoría de las sustancias con un coeficiente de correlación de 0.99 o mejor y LOQ de 10 ppb. El LOD varió desde 0.2 a 2 ppb de acuerdo a la sustancia. Las recuperaciones variaron entre 90 y 102 % con la única excepción de sustancias ácidas donde sólo algunas mostraron buena recuperación. El sistema de extracción en fase sólida dispersiva evaluado demostró ser un método de preparación de muestras sencillo, rápido y eficiente para utilizarlo en la detección de sustancias prohibidas en muestras de orina equina.



Sección Educación en Química Analítica

Incidencia del *currículum* en la calidad de los dispositivos didácticos usados al efecto de la enseñanza en una facultad de ciencias químicas. Caso en estudio: la calibración multivariada.

Philippe, V.A.^{1}; Bortolato, S.A.^{1,2}; Bonacina, M.S.¹*

1. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario, Argentina.
2. Instituto de Química Rosario (IQUIR-CONICET), Suipacha 570, Rosario, Argentina

*e-mail: vphilippe@fbioyf.unr.edu.ar

En el marco del proyecto de investigación “Diseño de dispositivos didácticos para la enseñanza efectiva de las Matemáticas” del Dpto. de Matemática y Estadística hemos hallado dificultades que no se circunscriben a la disciplina sino que son de carácter curricular. Distintos son los factores por los que los estudiantes no adquieren conocimientos *activos*; esto es, no logran un desempeño *efectivo* en la resolución de problemas, una verdadera *comprensión* de lo aprendido [1]. Entendemos así que la solución de los problemas actuales demanda profesionales *efectivos* antes que *eficaces* en su accionar; o sea, que no sólo logre objetivos sino que lo haga “*de la mejor manera posible*”. Esto nos obliga a repensar nuestro rol como docentes, a promover las transformaciones institucionales indispensables para dar cuenta de esta nueva realidad.

A través de un caso, presentamos una experiencia concreta en el diseño de un dispositivo didáctico de matemática (“modelización matemática”), las dificultades encontradas y la razón de ellas. Comenzamos acudiendo a una materia relevante de las carreras de la facultad (Química Analítica) al efecto de detectar temas donde los modelos matemáticos tengan un importante rol; hacer esto a través de una investigación documental, particularmente: bibliografía, apuntes y prácticas de cátedra [2]. El tema seleccionado fue “calibración multivariada”. Al respecto hallamos que hay más de una herramienta matemática que permite modelizar este proceso, por ende, distintos modelos: el “funcional” (MF) y el “matricial” (MM). Sin embargo, el *currículum* de las materias que deben brindar las herramientas para la comprensión efectiva del tema analizado (Matemática 1 y 2), sólo desarrolla un único modelo (MF) mientras que no permite la modelización del problema en términos del otro modelo factible (MM). Se desprende de nuestras investigaciones que el MM es el más apropiado para el caso analizado, pues posibilita manejar una gran cantidad de datos en una forma práctica, un uso efectivo de la tecnología, a la vez que conserva “huellas” del proceso real, es decir, no lo “invisibiliza”. De esta manera, es más fácil de asimilar, traducir en un algoritmo y aplicar.

Estimamos que la situación observada obedece a distintas razones, siendo la más importante que los temas de Álgebra, indispensables para desarrollar un MM, han sido prácticamente excluidos del *currículum* con los distintos cambios de plan de estudio, lo que ha incidido en la preeminencia de un modelo sobre el otro, aún cuando el MM proporcione la forma más efectiva de resolver el problema. Se detecta así la profunda incidencia del *currículum* en la práctica educativa, las “distorsiones” a las que da lugar, condicionando, por un lado, a los docentes a la hora de diseñar dispositivos didácticos efectivos, y por el otro, a los futuros profesionales en su capacidad resolutoria, ya que el *currículum* analizado consolida estrategias de resolver problemas artificialmente sesgadas.

Palabras Clave: modelización matemática, calibración multivariada, dispositivo didáctico.

Referencias

- [1] Perkins, D. “*La Escuela Inteligente. Del adiestramiento de la memoria a la educación de la mente*”. 1995. Gedisa. Barcelona
- [2] Truffer de Gamboa, I. (1997). *Ciencia, Docencia y Tecnología*, N° 13, páginas (100-120).

Trabajo práctico intercátedras: La Estadística aplicada a la Química Analítica Cuantitativa

Ruiz, L¹ ; Milani, M.L¹ ; Damiani, P^{1,2*}

1. Facultad de Química e Ingeniería “Fray R. Bacon”, UCA. Avda. Pellegrini 3314. Rosario. Santa Fe. 2000
2. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas. UNR Entidad, Suipacha 570. Rosario. Santa Fe. 2000

*e-mail: damiani@iquir-conicet.gov.ar

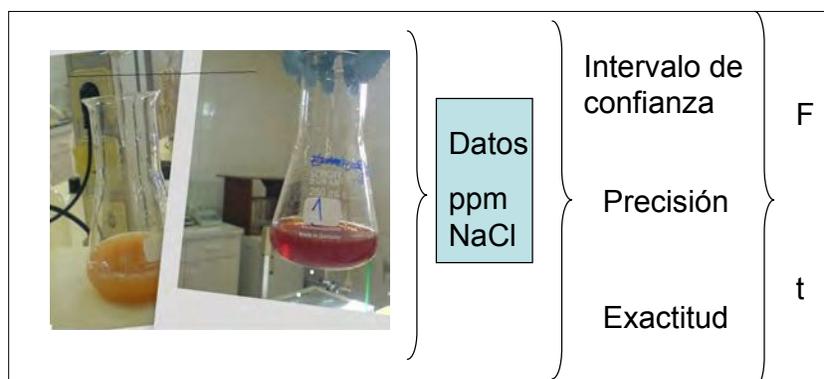
La Química Analítica está estrechamente relacionada con la Estadística, hecho fundamentado por una amplia literatura basada en la “estadística para químicos analíticos” [1,2].

En la carrera de Licenciatura en Química Industrial de la Facultad de Ingeniería Química “Fray Rogelio Bacon”, UCA, Rosario, los alumnos de tercer año cursan Química Analítica Cuantitativa y Quimiometría. Aprovechando esta situación particular, se puso en práctica la relación entre ambas disciplinas tratando que los alumnos apliquen los conocimientos adquiridos en Quimiometría para analizar los datos obtenidos en los laboratorios de Química Analítica. Para tal fin los alumnos trabajan en grupos y cada grupo determina por triplicado la concentración de cloruros en una muestra de sal de mesa aplicando dos métodos volumétricos argentométricos: el método de Mohr y el método de Volhard [3]. La concentración de cloruros se expresa en mg/L(ppm) de NaCl .

El análisis estadístico de los datos implica: 1) Construir intervalos de confianza del 95% para expresar los resultados de cada método $\mu = \bar{X} \pm t(s/\sqrt{n})$. 2) Estimar la precisión intra e inter ensayo (repetibilidad y reproducibilidad) calculando los desvíos standards relativos correspondientes según: $CV = s / \bar{X} * 100$. 3) Aplicar las pruebas estadísticas de hipótesis: F de Snedecor, para analizar las variancias y t de Student, para comparar las medias, a los resultados obtenidos por cada uno de los grupos mediante los métodos de Mohr y Volhard [1,4]. Se toma como resultados aceptados, o referenciales, los obtenidos mediante el método de Mohr por estar basado en una titulación directa.. Finalmente los alumnos realizarán los comentarios pertinentes respecto de la precisión y exactitud de los métodos estudiados, concluyendo si los resultados son estadísticamente comparables.

Referencias

- [1] Miller, J.C, Miller, J.N . Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Cuarta Edición. Ed. Pearson Education. Madrid. 2002.
- [2] Valcárcel, M. Principios de Química Analítica. Ed: Springer-Verlag Ibérica S.A Barcelona España. 1999.
- [3] Harris, D. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 1992.
- [4] Skoog, D., West, D., Holler F. Química Analítica. 6 ° Ed. Mc Graw Hill. México. 1995.



Diseño de videos tutoriales para el laboratorio de Química Analítica II

Balverdi, C.; Gómez, S.; Rubio, C.; Sales, A. *; Marchisio, P.; Balverdi, P.

Facultad de Bioquímica, Química, y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471.

*e-mail: amsales00@gmail.com

En los últimos años la forma de transmitir el conocimiento científico experimentó importantes cambios. La evolución permanente de dispositivos tecnológicos, como tables, ultrabooks, netbooks, Smartphones entre otros y de herramientas digitales actuaron como disparadores de un nuevo paradigma. Específicamente, en la educación se comenzó a hablar del aprendizaje ubicuo [1], aprendizaje en todo momento y en todo lugar. Este nuevo paradigma focaliza el uso de las TIC (Tecnologías de la Información y Comunicación) como herramientas didácticas innovadoras. Incorporar estas nuevas tecnologías a la educación no es una opción, es un desafío que se debe afrontar.

El objetivo de este trabajo es crear una experiencia multimedia, que permita por medio de la visualización anticipada de videos tutoriales cortos, para una reproducción ágil desde cualquier dispositivo móvil, ordenar, complementar y reforzar los conocimientos teóricos adquiridos por los alumnos correspondientes a los laboratorios de la asignatura Química Analítica II.

Se diseñaron y realizaron seis videos tutoriales referentes al desarrollo de los laboratorios dictados en la materia. Los mismos se filmaron siguiendo el procedimiento analítico indicado en los protocolos de trabajo confeccionados por personal de la cátedra para cada experiencia. Posteriormente se editaron mediante diversos softwares informáticos y se difundieron a través del aula virtual de la cátedra [2] así como mediante un DVD.

Este material multimedia permite que los alumnos puedan visualizar previamente el método que desarrollarán durante el laboratorio, con lo que se espera que mejore la vinculación entre la teoría y la práctica, así como que optimicen su desempeño en el manejo del material y equipamiento con el fin de obtener resultados deseados y logren una optimización de su tiempo en el laboratorio.

Los videos tutoriales se espera que sirvan como una herramienta fortalecedora del proceso de enseñanza-aprendizaje a la que los alumnos tendrán acceso en cualquier momento y lugar.

Referencias

- [1] Cope, B. y Kalantzis, M. *Ubiquitous Learning. Exploring the anywhere/anytime possibilities for learning in the age of digital media.* 2009, volumen, páginas. University of Illinois Press
- [2] Balverdi, P. Balverdi, C. Gómez, S. Sales, A. Sales, L. Marchisio, P. (2012). *Experiencias de virtualización en la Universidad Nacional de Tucumán. Vol. 1, Pag. 222-231*



Webquest como recurso didáctico para el estudio de la Estadística en el laboratorio de Química Analítica

Balverdi, P.; Balverdi, C.; Chayle, L.; Marchisio, P.; Sales, A.*

Facultad de Bioquímica, Química, y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471.

*e-mail: amsales00@gmail.com

La Webquest es una herramienta pedagógica con una estructura definida que propone al alumno una actividad de investigación guiada, accediendo a información proveniente de Internet y de otras fuentes [1,2] siendo, de esta manera, artífice de su aprendizaje [3].

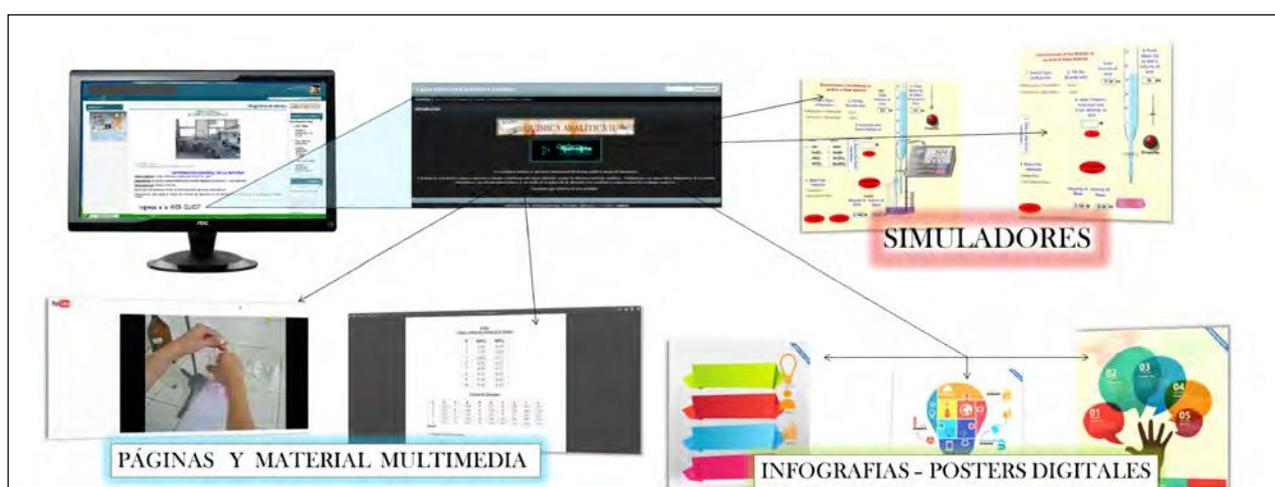
El objetivo del siguiente trabajo es implementar un práctico de estadística química utilizando una Webquest diseñada por los docentes de la asignatura Química Analítica II y orientada a sus alumnos.

Para el desarrollo de esta propuesta se utilizó el modelo didáctico TPACK [4] que involucra tres ejes de conocimiento: curricular del tema, didáctico y tecnológico, los que constituyen las bases que el docente debe manejar cuando diseña una actividad mediada por TIC. Se propone el desarrollo de un práctico de laboratorio en el cual se realizará la comparación estadística de dos métodos analíticos: volumétrico y potenciométrico, mediante el uso de diferentes tests. Se usarán simuladores para reemplazar las técnicas in vivo, enlaces a páginas web con información teórica y otras actividades multimedia. La elección de estas herramientas permite reducir costos de materiales y tiempo de trabajo en el laboratorio, aspectos importantes debido al gran número de alumnos que cursan la materia. Para completar la actividad y evaluarla, el alumno realizará una infografía digital, recurso que estimula la creatividad y la capacidad de síntesis, permite plasmar el desarrollo de contenidos, comparar los resultados finales y las conclusiones de su trabajo. La webquest se plantea en tiempos mixtos: un tiempo extra-áulico (virtual) en el que los alumnos puedan trabajar con la propuesta realizada y un tiempo áulico (presencial) para la exposición final.

Se espera mediante esta actividad lograr una solución creativa para el estudio de un tema árido y difícil para alumnos del ciclo básico, aspirando a que accedan a procesos cognitivos superiores motivados por una nueva forma de manejo de la información.

Referencias

- [1] Martín, M., Willging, P. *Posibilidades y usos de las WebQuests en la enseñanza universitaria*. 3º Jornadas de Educación mediadas por tecnología. 2012.
- [2] <http://www.eduteka.org/modulos/7/225/62/1> (última entrada 15-07-2015 a 17:40 p.m.)
- [3] Cerrano, M., Gómez, D., Moyano, C. *Webquest como recurso didáctico en la enseñanza universitaria*.
- [4] Martínez, S. M. y Perini, L. H. *Material de lectura: Herramientas para diseñar secuencias didácticas. Propuesta educativa con TIC: Química y TIC I*. 2013 Especialización docente de nivel superior en educación y TIC. Buenos Aires: Ministerio de Educación de la Nación.



Programa de movilidad virtual en el proceso de enseñanza-aprendizaje de Química Analítica Instrumental: herramientas TIC y trabajo colaborativo con la Universidad de Padua, Italia

Martinis, E. M.^{1,2}; Carraro, M.³; Wuilloud, R. G.^{1,2,}*

1. Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Padre J. Contreras 1300, (5500) Mendoza, Argentina
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina
3. ITM-CNR, University of Padova, Department of Chemical Sciences, Via Marzolo 1, 35131 Padova, Italy

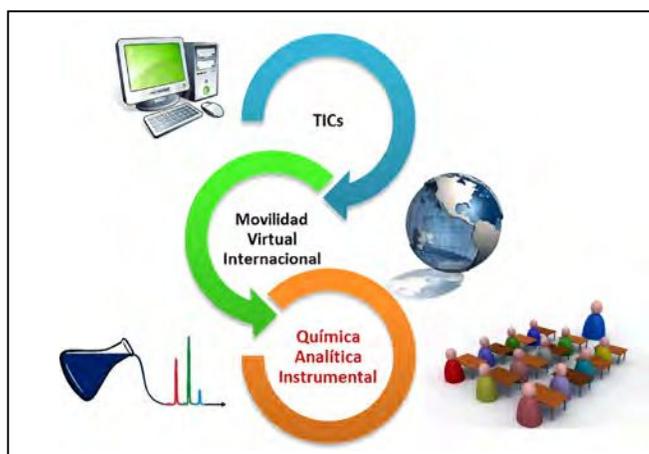
*e-mail: rwuilloud@mendoza-conicet.gob.ar

El surgimiento y difusión generalizada de nuevas tecnologías digitales ha propiciado grandes cambios a nivel educacional: en las formas de circulación y apropiación del conocimiento, en los modos de intervención docente, entre otros. En este contexto, dichas tecnologías favorecen la realización de acciones pedagógicas de movilidad virtual con comunidades académicas internacionales [1]. Los procesos de internacionalización favorecen el crecimiento de las instituciones de educación universitaria y se plantean desafíos educativos y de gestión del conocimiento inéditos [1,2].

El objetivo del presente trabajo consistió en el desarrollo de competencias interdisciplinarias, interculturales, y de cooperación internacional, así como el fortalecimiento en el uso de tecnologías digitales en el ámbito de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad Nacional de Cuyo (FCEN-UNCuyo). Se incorporaron herramientas didácticas en el espacio virtual de la asignatura Química Analítica Instrumental, instrumentadas a través de actividades de colaboración con la Cátedra Química Orgánica de la Universidad de Padua, Italia. Los alumnos pudieron interactuar con expertos extranjeros a través de foros de discusión y teleconferencias. Se brindó acceso a publicaciones científicas en el marco de proyectos de investigación en colaboración internacional, de manera que los alumnos pudieron reflexionar, incorporar y discutir los contenidos del programa a través de casos prácticos de estudio (ej.: selección de técnicas instrumentales para la caracterización de distintos compuestos y materiales sintetizados) y con métodos pedagógicos como la resolución de problemas y proyectos en el marco de un entorno virtual de aprendizaje internacional y colaborativo. La movilidad virtual permitió el incremento de la comprensión de diversos sistemas tecnológicos, aspectos cognitivos y vinculares, beneficiando los procesos de resolución de problemas comunes por medio de posibilidades de innovación y promoviendo el interés de los alumnos por las Ciencias Químicas y la investigación científica.

Referencias

- [1] Gil Serra, A. y Roca-Piera, J. (2011). Movilidad virtual, reto del aprendizaje de la educación superior en la Europa 2020. RED, Revista de Educación a Distancia. Número 26.
- [2] Ruiz Corbella, M (2011). Movilidad virtual: una propuesta innovadora para la consolidación de espacios transnacionales de movilidad virtual: una propuesta innovadora para la consolidación de la Educación Superior. España. Ed. UNED.



Sinergias en la formación de tecnólogos y profesores de educación media en torno a un mismo recurso de análisis químico ambiental.

Ortega, A^{1*}; Caamaño, A²

1. Profesorado de Química, CeRP Sur, Consejo de Formación en Educación, Atlántida, Uruguay.
2. Tecnólogo Químico, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

*e-mail: aortega@fq.edu.uy

En la búsqueda constante de estrategias de enseñanza que propicien el ambiente adecuado para el aprendizaje significativo, apostamos a las metodologías activas[1,3].

La construcción de equipos (kits) para análisis de agua se ha planteado como actividad práctica al final del curso de Química Analítica II - Carrera Tecnólogo Químico (TQ) tres veces desde 2008[2], incorporando el último año la alternativa de análisis de suelos. Los estudiantes deben ser capaces de interpretar manuales de kits comerciales, “descubrir” cuáles son los reactivos y reacciones utilizadas, realizar cálculos para preparación de soluciones, construir el equipo portátil adecuado y comparar resultados (obtenidos con el equipo creado) con análisis volumétricos e instrumentales en el laboratorio, además de elaborar informes y realizar una defensa oral con apoyo de poster.

Los equipos preparados por los estudiantes de TQy los informes correspondientes se utilizaron en cursos del profesorado de Química: Análisis Químico (AQ) y Química Ambiental y Toxicológica (QAYT), de segundo y cuarto año respectivamente. En AQ como disparador para el estudio de complejometría y colorimetría, en una institución que cuenta con un laboratorio modesto. En QAYT como base teórico-práctica para la construcción de sus propios kits para análisis de muestras ambientales y la elaboración de un artículo científico.

Con esta experiencia, desarrollada en dos ámbitos de enseñanza terciaria diferentes, se ha logrado desarrollar habilidades comunicativas, promover el pensamiento crítico, la creatividad, la capacidad de tomar decisiones, seleccionar e interpretar la información, todos aspectos relevantes para el aprendizaje activo y significativo[5]. Fundamentar la importancia del análisis ambiental, conocer los parámetros y estándares para la calidad de agua y suelo, reutilizar como recurso didáctico en el profesorado el material elaborado por estudiantes de TQ forma parte de la educación ambiental que por ley[4] debemos contemplar como línea transversal en todos los niveles de formación.

Referencias

- [1] Benito, A.; Cruz, A. (2005). *Nuevas claves para la Docencia Universitaria en el Espacio Europeo de Educación Superior*. 2005. Nancea S.A.
- [2] Ortega, A. *Memorias del Primer Congreso Uruguayo de Química Analítica*. 2009, p. 54. Disponible en http://www.cuqa.fq.edu.uy/congreso2009/imagenes/Libro_Resumenes_09-08-29.pdf
- [3] Ortega, A. (2013). *Metodologías activas y aulas virtuales, una pareja compatible*. Ponencia en 4º Congreso Internacional de Punta del Este: TIC's, Educación y Turismo. 8º BTM 2013 – La Educación en la Sociedad de la Información. Punta del Este, Maldonado, Uruguay. Presentación disponible en <https://www.slideshare.net/secret/bHkOH88oembYcO>
- [4] Poder Legislativo (2009) *Ley N° 18.437 LEY GENERAL DE EDUCACIÓN*. Diario oficial de la ROU, 16 ene/009 - N° 27654 Disponible en <http://www.parlamento.gub.uy/leyes/ AccesoTextoLey.asp?Ley=18437&Anchor=>
- [5] Salas, M. (2009). *Cuadernos de Educación y Desarrollo, Volumen 1 Numero 7*, pp. 1–9 Disponible en <http://www.eumed.net/rev/ced/07/mesv3.htm>

Carbohidratos solubles en Tallos de Sorgo

Burrieza Gallio, G.A.^{1, 2*}; Ortiz, D.A.²; Pordomingo A.B.^{1, 2}; Savio, M.^{1, 3}; Pordomingo A.J.^{2, 4}

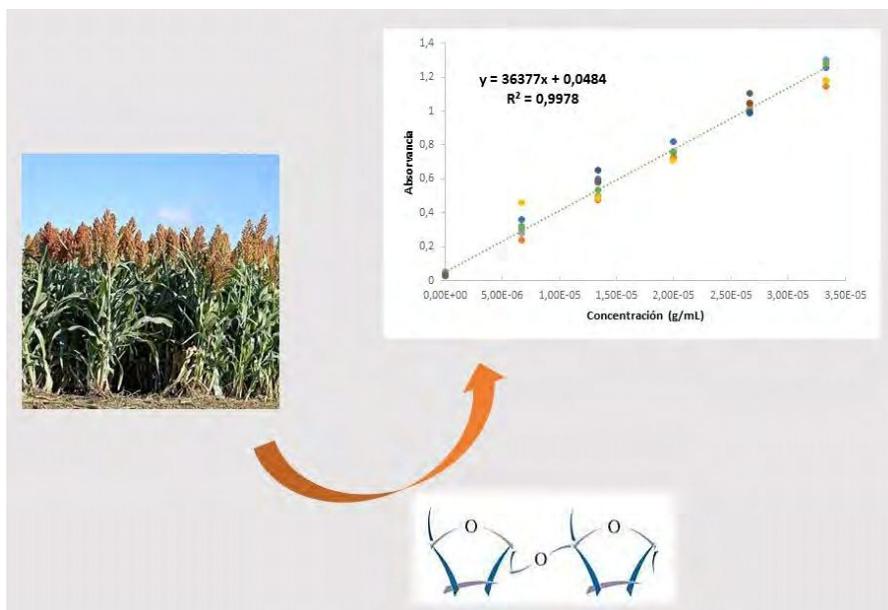
1. Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina.
2. Estación Experimental-Anguil "G. Covas", INTA, La Pampa
3. Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, La Pampa, Argentina.
4. Facultad de Ciencias Veterinarias, Universidad Nacional de La Pampa, General Pico, La Pampa

*e-mail: georginaburrieza@gmail.com

La Práctica Final se entiende como un complemento académico a las asignaturas curriculares de la carrera Licenciatura en Química, tendiente a lograr una eficaz integración de los conocimientos adquiridos por el alumno en el transcurso de la misma. Se busca exponer al estudiante a situaciones reales que no pueden ser concebidas durante el desarrollo del plan de estudio, de forma tal que sea capaz de enfrentar problemas que hallará en el ejercicio cotidiano de la profesión [1]. El objetivo de este trabajo fue fortalecer la formación de la alumna de grado como futuro profesional, posibilitando desarrollar su capacidad de análisis crítico frente a situaciones reales. Se propuso determinar el contenido de carbohidratos solubles (CS) en tallo de sorgo, debido a que el contenido de azúcar en este tipo de muestras otorga características deseadas para una mejor conservación a la hora de confeccionar silajes con este material [2]. El método utilizado para la determinación de CS es una adaptación del método propuesto por McDonald y Henderson por espectrofotometría UV-Vis con el método de Antrona [3]. La estudiante realizó una curva de calibración y estimó los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ). Analizó 20 muestras de tallo de sorgo de contenido variable en azúcares según lo previsto por los productores de semilla. La realización de la práctica permitió a la estudiante verse inmersa en una situación real del ejercicio profesional, tener que enfrentarse a las demandas de otras personas, adaptarse a las reglas del trabajo y a las exigencias del contexto de la práctica. Los resultados obtenidos permitieron a la estudiante evaluar el protocolo a seguir, poner a punto la técnica y realizar el análisis químico de las muestras estudiadas.

Referencias

- [1] Reglamento de práctica profesional carrera Licenciatura en Química, UNLPam. Plan 2012. Resolución 514/12
- [2] Fernández-Mayera A. E., Stuart-Montalvo R.J., Chongo-García B., Martín-Méndez P. C. 2013. Influencia de los Carbohidratos solubles de los forrajes frescos encañados sobre la Producción de carne. Revista Investigación Pecuaria. 2:13-21
- [3] Jaurena G. y Wawrzkievicz M. Programa para el mejoramiento de la evaluación de forrajes y alimentos - PROMEFA - Guía de procedimientos analíticos. 2015. Centro de Investigación y Servicios en Nutrición Animal (CISNA) Facultad de Agronomía - Universidad de Buenos Aires.



Incorporación de Herramientas Analíticas de Grado para la Evaluación del Procesado de Soja por Extrusión

Burrieza Gallio, G.A.^{1,2*}; Ortiz, D.A.²; Azcarate, S.M.^{1,3}; Savio, M.^{1,3}; Juan, N.A.²

1. Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina.
2. Estación Experimental-Anguila "G. Covas", INTA, La Pampa
3. Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

*e-mail: georginaburrieza@gmail.com

En Argentina existen más de 300 plantas de pequeña escala que procesan soja utilizando método de extrusión y prensado continuo [1]. El producto obtenido después de la extracción de aceite es un concentrado proteico llamado expeller, de interés comercial en la alimentación de aves, cerdos y ganado de leche y carne. Durante el extrusado, el grano de soja se desmenuza y calienta por fricción. Cuando se alcanzan aproximadamente 90°C se inactivan factores antinutricionales termolábiles y se produce la desnaturalización de proteínas [2]. Temperaturas mayores a 140°C resultan en cambios indeseables en la estructura química de aminoácidos esenciales como la lisina. Las determinaciones de laboratorio son necesarias para establecer si el expeller de soja ha recibido un tratamiento térmico adecuado, pero no excesivo durante el proceso de extracción de aceite [3]. Dentro de las determinaciones más comunes se incluyen: extracto etéreo (EE) que se utiliza como indicador de la extracción de aceite; actividad ureásica (AU), indicador de tratamiento térmico insuficiente; proteína bruta (PB) y solubilidad de la PB en hidróxido de potasio (PB sol), utilizada para detectar tanto el sub como en el sobrecalentamiento.

Este trabajo se enmarca dentro de las prácticas destinadas a estudiantes avanzados de la Carrera Licenciatura en Química, que posibilita desarrollar capacidad de análisis crítico e inserción en el ámbito laboral. Se analizaron muestras de expeller de soja, provenientes de diferentes plantas de elaboración, utilizando técnicas analíticas convencionales de laboratorio: EE (Soxhlet %), PB (Kjeldahl %), PB sol (% de la proteína total) y AU (diferencia pH). Los resultados obtenidos permitieron realizar una evaluación del valor nutritivo de las muestras analizadas.

Referencias

- [1] Massigoge, J.I, Ochandio D.C y Juan N.A. 2013. Boletín Técnico N° 40, EEA Barrow, INTA-MAA.
- [2] Dale N. 1988. Solubilidad de la proteína: indicador del procesado de la harina de soja. Avicultura profesional, Universidad Autónoma de Barcelona. pág: 329-332
- [3] Caprita R., Caprita A. and Crețescu I. 2010. Animal Science and Biotechnologies vol 43 pg: 375-378



Propuesta de un trabajo práctico abierto para Química Analítica Instrumental: Comparación de métodos instrumentales

Saffer, T.¹; Sánchez, G. H.^{1*}; Schenone, A. V.^{1,2}; Marsili, N. R.¹

1. Química Analítica II, Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (FBCB), Universidad Nacional del Litoral (UNL), Ciudad Universitaria, Santa Fe, Argentina.
2. Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral (UNL) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Santa Fe, Argentina.

*e-mail: gsanchez@fbc.unl.edu.ar

Un trabajo práctico abierto (TPA) es aquel en donde el estudiante selecciona los métodos para resolver problemas y encontrar respuestas de manera abierta, siendo el profesor quien les da soporte a esas funciones. Difiere de los trabajos prácticos tradicionales, donde se sigue una guía que no permite cambio, centrados en la confección de un informe. El enfoque de los TPA promueve el pensamiento crítico, habilidades para la comunicación efectiva y la habilidad de enfrentar problemas desconocidos y/o resolver problemas de final abierto [1].

Se aplicó una propuesta de TPA en el dictado de la asignatura Química Analítica II de las carreras de Bioquímica y Licenciatura en Biotecnología de la FBCB/UNL durante el ciclo lectivo 2015. El TPA englobó los temas dictados durante el cursado (estudio de la linealidad de una curva de calibrado, espectrofotometría de emisión atómica, cuantificación de muestras incógnitas, cifras de mérito para la comparación de métodos, entre otras). La propuesta consistió en la presentación de muestras artificiales que contenían Li de concentración desconocida, disponiendo para su cuantificación el material de laboratorio necesario y los instrumentos Fotómetro de Llama y Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Los estudiantes debían diseñar un protocolo para llevar a cabo la cuantificación y su correspondiente ejecución, justificando cada paso con las cifras de mérito correspondiente.

En la ejecución del TPA pudimos observar una motivación diferente, que promovió la discusión activa, la toma de decisiones con criterio analítico y la puesta en práctica de un protocolo autogestionado para la cuantificación de muestras incógnitas por parte de los estudiantes. Esta experiencia llevó al replanteo de la modificación integral de los trabajos prácticos de la materia para el ciclo lectivo 2016.

Referencias

- [1] De Jong, O. (2011). *Educación en la química*, 17, 3-14.



Las Tecnologías de Información y Comunicación (TIC) y el Aprendizaje Basado en Problemas (ABP) como herramientas integradoras en Química Analítica

Saralegui, A. B.^{1,3}, Piol, M. N.^{1,2}, Boeykens, S. P.^{1,2*}

1. Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos (LaQuíSiHe) – Facultad de Ingeniería – UBA.
2. Cátedra de Química Analítica Instrumental – Facultad de Ingeniería – UBA.
3. Cátedra de Química 63.01A – Facultad de Ingeniería – UBA.

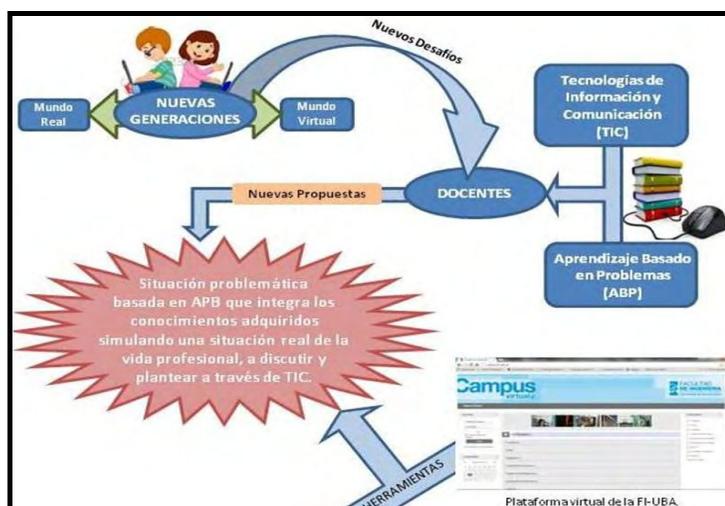
La nueva era trae aparejados nuevos desafíos, las herramientas virtuales y la multiplicidad de funciones son características de esta nueva generación. Los alumnos a los que dirigimos nuestras clases están inmersos en un mundo que zigzaguea continuamente entre el mundo real y el mundo virtual. La metodología de enseñanza históricamente empleada llevó a considerar a las ciencias básicas como aburridas, difíciles y hasta poco pragmáticas. Los docentes-investigadores debemos ser conscientes de esto e involucrarnos en cambiar esta visión. Por un lado, la implementación de TICs (*Tecnologías de Información y Comunicación*) como herramientas en la enseñanza ofrece la posibilidad de emplear un entorno virtual para motivar el aprendizaje y a la vez genera un nuevo desafío para los docentes.

Otro de los desafíos consiste en preparar al alumno para resolver los inconvenientes que puedan presentarse en su vida profesional. Estos inconvenientes generalmente demandan enfoques innovadores y habilidades para la resolución de problemas complejos. En este sentido, el *Aprendizaje Basado en Problemas* (ABP) trata simplemente de complementar la adquisición de contenidos con el desarrollo de habilidades, capacidades y actitudes indispensables en el entorno profesional actual.

El presente trabajo plantea el empleo del software Integra2 en la plataforma Moodle de la Institución para la resolución de un problema integrador de la materia Química Analítica Instrumental dictada para alumnos de la carrera de Ingeniería Química. Esta ejercitación está pensada como una última actividad en el cursado de la materia antes de la preparación del examen final y busca contribuir a la necesaria integración de los conocimientos adquiridos simulando una situación real. El objetivo pedagógico del ejercicio propuesto es que el alumno se enfrente a una situación problemática que puede ser encarada en un grupo virtual de diferentes maneras y mediante el empleo de los conocimientos obtenidos durante la cursada y las herramientas propuestas en la plataforma para decidir cuál es la solución más adecuada.

Referencias

- Galagovsky, L. (2005). Química Viva, vol. 1, pág. 8-22.
 Galagovsky, L. (2007). Química Viva, vol. 6, pág. 1-13.
 López Ruiz, B.; Ródenas de la Rocha, S. y Sánchez-Paniagua López, M. (2008) IV Jornada Campus Virtual UCM: Experiencias en el Campus Virtual, pp. 35-39. ISBN 978-84-7491-905-9
 Morales, P. y Landa, V. (2004). Theoria, vol. 13, núm. 1, pág. 145-157. ISSN: 0717-196X



Introduciendo a los alumnos de grado a la investigación: Búsqueda del mejor pretratamiento de muestra para determinación multielemental en MPAES

Cina, M.¹; Savio, M.^{1,2}; Camiña, J. M.^{1,2}.

1 Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Av. Uruguay 151, L6300XAI Santa Rosa, La Pampa, Argentina

2 Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP), Mendoza 109, L6302EPA Santa Rosa, La Pampa, Argentina

*e-mail: marianelasavio@gmail.com

La tesina de grado es un complemento académico a las asignaturas curriculares de la carrera Licenciatura en Química, destinada a lograr una eficaz unificación de los conocimientos obtenidos por el alumno en el transcurso de sus estudios. El objetivo es iniciar al estudiante, con el apoyo y guía de un Director, en la aplicación práctica y formal del método científico [1].

En química analítica, la preparación de muestras se refiere a las formas en que una muestra es tratada antes de su análisis. Esta es una de las etapas más importantes y decisivas en el procedimiento analítico; las muestras deben ser preparadas de manera apropiada, con el fin de que los resultados obtenidos sean representativos del total y puedan ser utilizados de manera confiable [2]. Las muestras de origen orgánico son un desafío para los sistemas de introducción de muestras convencionales de plasma acoplado inductivamente (ICP). La mineralización de la muestra puede llegar a ser un trabajo tedioso y largo, por lo que es muy atractivo encontrar procedimientos sencillos, rápidos y directos donde se simplifique el tratamiento de muestras para su posterior análisis elemental.

El objetivo de este trabajo fue fortalecer la formación de la alumna de grado como futuro profesional, posibilitando desarrollar su capacidad de análisis crítico frente a situaciones reales. Se evaluaron diferentes tratamientos de muestra para encontrar uno novedoso y útil para cuantificar numerosos elementos, mayoritarios y minoritarios, así como eventuales elementos tóxicos (As, Cr, Pb), presentes en muestras agroalimentarias, como maíz y alfalfa. La investigación permitió a la estudiante poner a punto la técnica y realizar el análisis químico de las muestras estudiadas. De esta manera, la alumna se vio inmersa en una situación real del ejercicio profesional de un investigador, adaptándose a las reglas de trabajo y a las exigencias del laboratorio.

Referencias

- [1] Reglamento de tesina de la carrera Licenciatura en Química, UNLPam. Plan 2012. Resolución 370/06.
- [2] Karlsson, S.; Sjöberg, V.; Ogar, A. (2015). *Talanta* 135 (2015)124–132.



“Acercándonos a la Universidad” en la formación de formadores (2011-2015. UNT – Escuela Media)

Aguilar, M F; Manca, S G; Dominguez, C; Navarro J E*

Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. UNT. CP 4000

*e-mail: fioreaguilar_78@yahoo.com.ar

El siguiente trabajo tiene como finalidad analizar las características de los procesos de formación de ayudantes estudiantiles de la Cátedra de Química Analítica I de la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia de la Universidad Nacional de Tucumán.

En primer lugar, el problema abordado reviste relevancia académica y social, en tanto los estudiantes universitarios son raramente objeto de estudio, por lo menos en la UNT.[1]. El Proyecto Acercándonos a la Universidad se inició con la finalidad que alumnos de nivel secundarios, especialmente de zonas marginales, tuviesen la posibilidad de realizar prácticas de laboratorio de química analítica concretas, dentro del espacio de la universidad. Para ello se precisaba dar una formación especial a los ayudantes estudiantiles para adaptar los contenidos en los trabajos a desarrollar.

En concordancia con lo que plantea la Dra. Lucarelli, este modelo supone la articulación de las actividades de la docencia con las de la extensión, considerando esta como un área genuina de formación para el alumno.

“También se alienta la articulación docencia-servicio y la progresión en los aprendizajes a través de la contextualización de la enseñanza en situaciones propias del desempeño profesional” [2].

Con la coordinación del equipo de docentes, los ayudantes estudiantiles desde el 2011 hasta la fecha tuvieron a cargo la práctica de laboratorio de 1139 alumnos secundarios perteneciente a colegios públicos y privados de la provincia de Tucumán.

La investigación es de naturaleza descriptiva y la lógica del estudio es cualitativa, a partir de entrevistas a docentes; y cuantitativa, basada en el análisis de encuestas realizadas a alumnos participantes del proyecto.

Los resultados de las encuestas nos demuestran que el 89% de los alumnos desarrollaron destrezas en el análisis químico. Como rasgo innovador de la tarea de los ayudantes estudiantiles se evidencia el diseño de las actividades programadas para la producción de aprendizajes.

Referencias

- [1] Salim de Sirimaldi, S. R. (2005) Evaluación de enfoques y estrategias de aprendizaje en alumnos universitarios. Estudio de un caso. U.N.T ISBN 987-05-0074-9
- [2] Lucarelli, E. (2009) La teoría y la práctica en la universidad: la innovación en las aulas. Bs. As. Miño y Dávila.

Determinación de vitamina B12 en suplementos vitamínicos y fármacos por HPLC para la enseñanza en química analítica

Mammana, S.B.¹; Altamirano, J.C.^{1,2,*}

1. IANIGLA-CONICET, Ruiz Leal S/n Parque Gral. San Martín, Mendoza, Argentina.
2. UNCuyo, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Padre Contreras 1300. Mendoza, Argentina.

*e-mail: jaltamirano@mendoza-conicet.gob.ar

La vitamina B12 (cianocobalamina) es indispensable para el cuerpo humano. Su principal función es producir glóbulos rojos, blancos y plaquetas; regular la síntesis de proteínas, grasas y carbohidratos, estimular el apetito y mejorar la memoria y la concentración. Esta vitamina, es incorporada al organismo por la ingesta diaria, y puede ser adquirida, además, mediante suplementos vitamínicos y algunos medicamentos [1]. La vitamina B12 es un analito compatible con columnas de HPLC en fase reversa y con detección UV-vis [2] por lo que se la puede utilizar como ejemplo didáctico. El objetivo es que los alumnos puedan conocer y caracterizar un equipo cromatográfico utilizando HPLC. Además, se busca que los ensayos permitan comprender y visualizar conceptos básicos de cromatografía líquida y estimar los parámetros críticos que gobiernan el proceso cromatográfico (k' , α , R, etc.) mediante la modificación de parámetros experimentales (tipos de solventes, temperatura, composición de la fase móvil, etc). El objetivo final es aplicar una metodología analítica basada en HPLC de fase reversa para la determinación de cianocobalamina (vitamina B12) en formulaciones farmacéuticas.

La metodología de trabajo incluyó una explicación de cada módulo del equipo, su manejo y cuidados que requiere. Posteriormente a la estabilización del equipo, se procedió a inyectar un patrón de cianocobalamina de 1 mg/ml y se realizaron corridas cromatográficas con una columna de fase reversa C18 y una fase móvil de metanol:agua. Se realizaron corridas con distintas proporciones de metanol en la fase estacionaria para estimar k' y α , lo cual informaron luego los alumnos en el informe, junto con el resto de las determinaciones. Las presentaciones de vitamina B12 consideradas fueron pastillas, polvo y líquida. La metodología analítica incluyó una etapa de preparación de muestra en la que los productos farmacéuticos fueron triturando en mortero y disueltos en agua ultrapura o diluidos, según correspondiera. A continuación, las muestras fueron filtradas para ser inyectadas al equipo cromatográfico. Se identificó el analito de interés mediante comparación con el tiempo de retención del patrón inyectado previamente. Para el posterior análisis cuantitativo de productos farmacéuticos, se realizó una curva de calibración con un patrón de cianocobalamina con concentraciones entre 0,01 mg/ml y 0,21 mg/ml basada en áreas de pico cromatográficas.

La estrategia utilizada permitió a los alumnos visualizar, fijar y ejercitar conceptos teóricos los cuales fueron posteriormente aplicados a la resolución de un caso real.

Referencias

- [1] Faller, A., Schunke, M. *Estructura y función del cuerpo humano*. 2006, Paidotribo.
- [2] Berton P., Monasterio, R., Wuilloud, R. (2011). *Talanta*, 97, 521-526.

Las concepciones alternativas del equilibrio químico: un problema relevante para abordar en un curso de Química Analítica

Cienfuegos, C. *; Zambon, A.; Mansilla, K.

Facultad de Ciencias. Naturales - Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Ciudad Universitaria, Comodoro Rivadavia.

*e-mail: clarisacien@yahoo.com.ar

Un adecuado manejo del equilibrio químico, resulta fundamental para la comprensión y el aprendizaje significativo (AS) de los temas específicos de química analítica (QA). Al indagar sobre el aprendizaje del EQ nos encontramos con el inconveniente de la presencia de concepciones alternativas (CA) del tema entre los alumnos, por ejemplo: confusión entre los conceptos de masa y concentración, dificultades en la estequiometría, dificultades para admitir la existencia simultánea de todas las especies, asociación del estado de equilibrio químico con un estado estático, dificultades para la aplicación del principio de La Chatelier, entre otras. Consideramos que la presencia de las CA implica un obstáculo epistemológico [1] para poder acceder al aprendizaje significativo de los temas específicos.

Teniendo en cuenta que la investigación en torno a las concepciones alternativas constituye un fructífero campo de investigación en la didáctica de las ciencias, [2] consideramos importante indagar en las CA del equilibrio, para realizar medidas que contribuyan a un aprendizaje significativo de la química analítica [3]. Primeramente realizamos una evaluación diagnóstica, en la cual el 25,6% respondió correctamente, el 25,6 % incorrectamente y el 48,7 % mostró la presencia de concepciones alternativas. Luego establecimos *una práctica propedéutica* (PP) de laboratorio, en la que el alumno se enfrentó a situaciones problemáticas de variada dificultad, que en principio podían ser resueltas con los saberes previos.

Durante la realización de la PP, los alumnos pudieron tomar conciencia de las CA del equilibrio químico, generando subsunsores que utilizará para abordar los siguientes temas que de la asignatura. Al final del curso, observamos una mejoría sensible en la comprensión del tema y habilidades de cálculo. Asimismo, concluimos que la dificultad en integrar conceptos de QA pueden ser superados –o mejorados apreciablemente- mediante la aplicación del AS durante el curso. También permite un proceso de revisión-reafirmación de los conceptos químicos en general, y químicos analíticos en particular.

Referencias

- [1] Bachelard, G. (2007). *La formación del espíritu científico*. Siglo XXI editores. Buenos Aires.
- [2] Raviolo, A. y Martínez Aznar, M. (2003). Una revisión de las concepciones alternativas de los estudiantes en relación con el equilibrio químico. Clasificación y síntesis de sugerencias didácticas. *Educación Química* 14:60-65.
- [3] Galagovsky, L. (2004). Del aprendizaje significativo al aprendizaje sustentable. Parte I. El modelo teórico. *Enseñanza de las Ciencias* 22(2), 229-240



Sección Temas Afines

Efecto protector de los compuestos organoazufrados sobre la estabilidad de la alicina

Locatelli, D. A.^{1,2}; González, R. E.^{2,3}; Fusari, C. M.^{1,2}; Ramirez, D. A.³;
Altamirano, J. C.³; Camargo, A. B.^{*1,2,3}

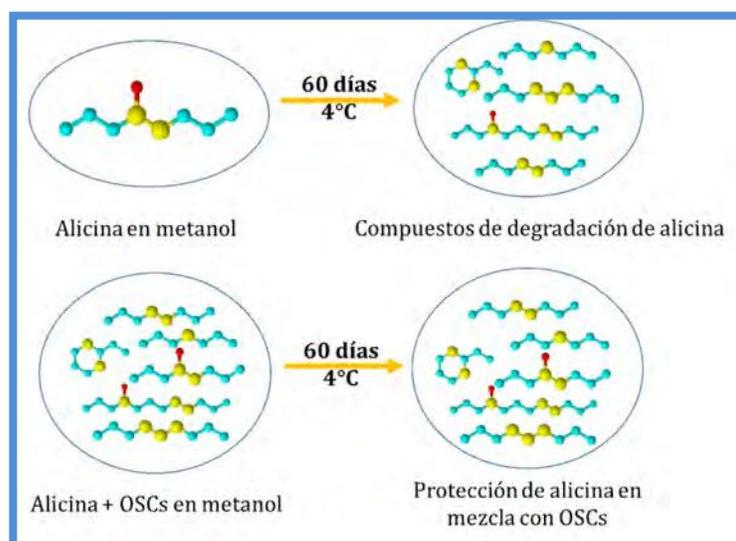
1. Laboratorio de Cromatografía para Agroalimentos (LabCrom) – Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM) Conicet, Alte. Brown 500, (5505) Chacras de Coria, Mendoza, Argentina
2. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Alte. Brown 500, (5505) Chacras de Coria, Mendoza, Argentina
3. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Padre Jorge Contreras 1300 (5500), Parque General San Martín, Mendoza, Argentina

*e-mail: acamargo@fca.uncu.edu.ar

Numerosas investigaciones sugieren que las propiedades biológicas del ajo (*Allium sativum* L.) son debidas a su alto contenido de compuestos organoazufrados (OSCs) [1,2], principalmente alicina, más importante en ajo crudo, otros OSCs también son de importancia biológica y en consecuencia constituyen analitos target de estudio (dialil-sulfuro (DAS), dialil-disulfuro (DADS), dialil-trisulfuro (DATS), vinilditiinas (VD) y ajoenos). En presencia de altas temperaturas o solventes orgánicos, los OSCs evidencian inestabilidad química especialmente la alicina. Considerando que la preparación de mezclas de estándares analíticos representa una práctica rutinaria durante el proceso analítico y dado que se sabe que evidencian inestabilidad química bajo diferentes condiciones, es que surgió la motivación de evaluar la estabilidad química de los analitos en mezclas. El objetivo del presente trabajo fue: comparar las cinéticas de degradación de los OSCs dispuestos en mezclas versus los analitos individuales. Para ello, realizó un diseño experimental en el cual se prepararon soluciones con mezclas de OSCs y estándares individuales en metanol y fueron conservados a 4° C y analizados a los 0; 15; 30; 45; y 60 días, mediante HPLC-UV. Los datos reportados corresponden a las áreas cromatográficas relativas (A%) de cada analito. Los datos fueron analizados mediante ANOVA usando el software INFOSTAT. Las medias de cada grupo fueron comparadas con la prueba de Tukey HSD. Los resultados de los análisis indicaron que la alicina, cuando se conserva en mezclas, se mantiene estable durante los 60 días a 4° C, al igual que los demás OSCs. Mientras que cuando fue conservada sola en metanol, disminuyó un 85 % su concentración a los 60 días. Finalmente podemos decir que los polisulfuros, ajoenos y VD evidenciaron un efecto protector sobre la estabilidad de alicina.

Referencias

- [1] Corzo-Martínez, M., Corzo, N., Villamiel, M. (2007). Trends Food Sci. Technol. 18, 609–625.
- [2] Iciek, M., Kwiecien, I., Wloder, L. (2009). Environ. Mol. Mutagen. 50, 247–265.
- [3] Lucero, A., Locatelli, D., Gonzalez, R., Bertón, P., Altamirano, J. Camargo, A. (2012). Libro de resúmenes del CLICAP (presentación en formato digital)



Utilización de RN tipo Kohonen para el análisis de señales de Emisión Acústica y Fuerza de Avance durante el proceso de taladrado.

Ferrari, G.^{1*}, Magallanes, J.^{2,3}, Gómez, M.^{1,2}

1. Departamento de Mecánica – Lab. De Emisión Acústica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Delta, Buenos Aires, Argentina, San Martín 1171, Campana, Buenos Aires, Argentina.
2. Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. G. Paz 1499 (B1650KNA) San Martín, Buenos Aires, Argentina.
3. Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de General San Martín, 25 de Mayo y Francia, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: guicferrari@gmail.com

El presente trabajo se basa en la utilización de una red neuronal Kohonen para la clasificación de señales de Emisión Acústica (EA) y Fuerza de Avance (FA) durante el proceso de taladrado de un metal con brocas en diferentes condiciones de filo. Si bien el presente trabajo no es una aplicación estrictamente química, la intención es difundir los resultados obtenidos, que permiten aplicar estos conceptos a sistemas químicos semejantes para predecir el estado de un sistema en condiciones de transformación en general, por ejemplo producción o cinética.

Se entiende por EA a la generación de ondas elásticas ultrasónicas debida a la excitación de una fuente [1]. Estas ondas son portadoras de información de la fuente que las genera, siendo en este caso los procesos asociados al taladrado (deformación plástica, rozamiento, corte) [2] de una probeta de material SAE 1040.

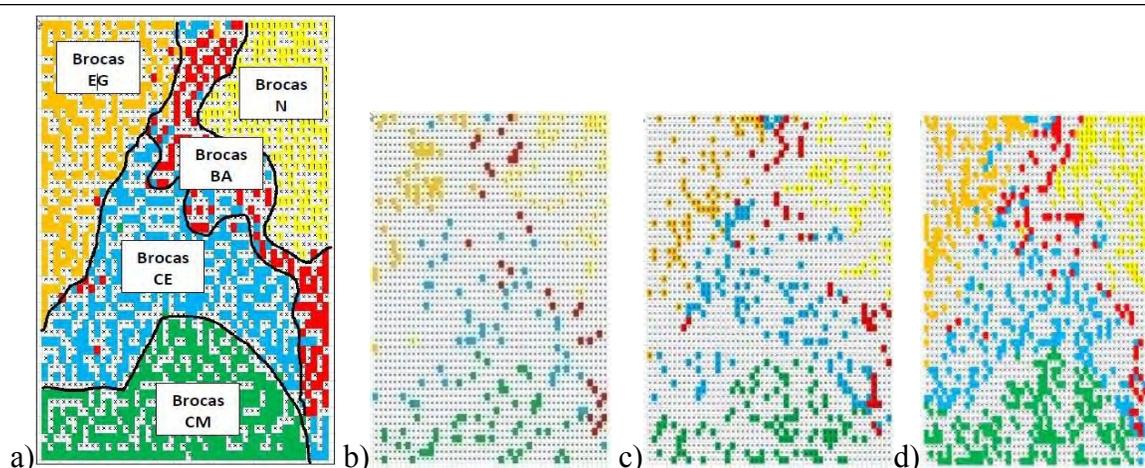
De las mediciones se extraen listas de vectores multiparamétricos de 6 componentes donde 5 de ellos pertenecen a la EA y el sexto a la FA del proceso durante el taladrado.

Con esta información se realizó una matriz de datos de dimensiones (24.535 x 6) que comprenden la totalidad de los ensayos realizados con las 5 (cinco) condiciones de filo de brocas consideradas. A continuación se conformaron submatrices de diferentes tamaños que fueron utilizadas en los procesos de entrenamiento y predicción de la red neuronal.

Finalizado el entrenamiento, quedo determinado un mapa topológico de pesos ajustados que tienen la capacidad de reconocer señales de similares características con las que fue entrenada [3, 4]. En nuestro caso, fueron señales que pertenecen a una condición similar de deterioro de la broca. Luego del entrenamiento se realizó el proceso de predicción con submatrices de diferentes tamaños para evaluar la eficiencia de la red. Los resultados obtenidos permitieron predecir las cinco condiciones de broca ensayadas con un error de mezclado inferior al 5 %.

Referencias

- [1] C.U. Grosse, M. Ohtsu. “Acoustic emission testing” Springer – Verlag Berlin Heidelberg (2008).
- [2] R. K. Miller, E. K. Hill, P. O. Moore. Nondestructive Testing Handbook “Acoustic emission testing” Volume 6 (2005).
- [3] J. Zupan, J. Gasteiger. “Neural Networks for Chemists” Angew. Chem. Int. Engl. (1993).
- [4] T. Kohonen. “Self –Organizing Maps”. Third Edition, Springer (2001).



a) Mapa de entrenamiento, b) Pred. sub matriz 250x6, c) Pred. Sub matriz 500x6, d) Pred. Sub Matriz 1000x6

Evaluación de potenciales aditivos de lubricación mediante DTP y XPS

Carrera, S.¹; Nazzarro, M.^{1,2}; Tysoe, W.³; Furlong, O.^{1,2*}

1. INFAP/CONICET, Ejército de los Andes 950, 5700 San Luis, Argentina.
2. Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis, Ejército de los Andes 950, 5700 San Luis, Argentina.
3. Department of Chemistry and Laboratory for Surface Studies, University of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, WI 53211, USA.

*e-mail: ojfurlong@unsl.edu.ar

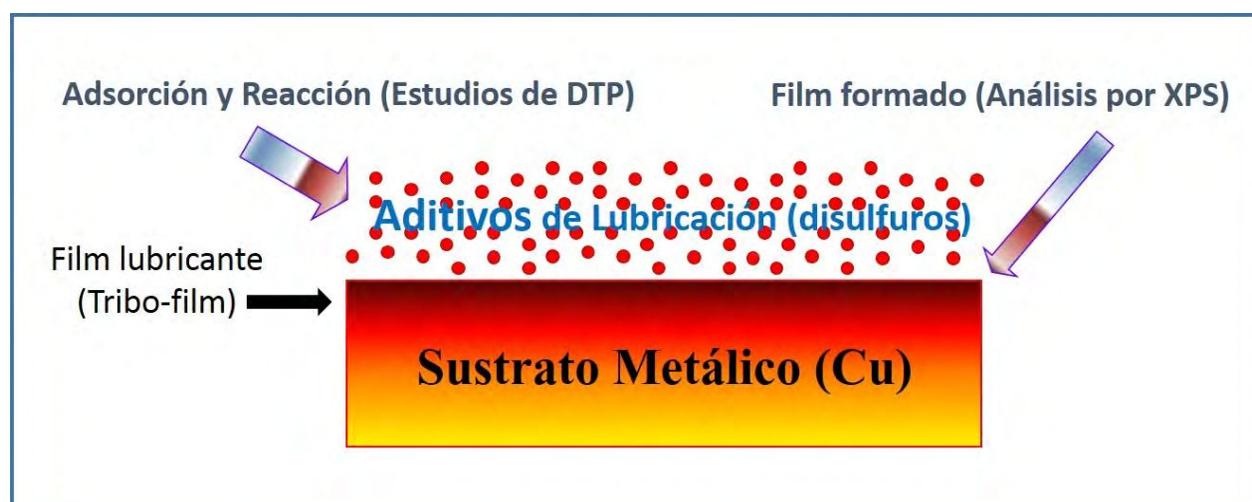
La adsorción y reacción de moléculas sobre superficies sólidas puede ser monitoreada mediante experimentos de desorción programada (DTP) [1] bajo condiciones de ultra alto vacío [2, 3], y la caracterización de las películas formadas sobre dichas superficies puede ser realizada mediante técnicas analíticas espectroscópicas sensibles a la composición química elemental de la superficie, como es el caso de la Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos-X (XPS) [3]. Este procedimiento analítico permite realizar una selección previa de candidatos de lubricación antes de su implementación en el sistema tribológico [4].

Bajo condiciones de lubricación límite, el uso de lubricantes o aditivos de lubricación lleva a la formación de películas lubricantes solidas (tribo-films) mediante reacciones tribo-químicas que ocurren en la interface deslizante. Por lo general, es de gran dificultad determinar las características de estos films *in-situ* ya que dicha interface se encuentra oculta por los componentes que la forman. Por otro lado, uno de los pasos esenciales para la formación de estos films lubricantes es la adsorción y reacción subsecuente de dichos aditivos sobre la superficie.

Por lo expuesto, esta metodología analítica se aplicó para la búsqueda de potenciales aditivos de lubricación en base a compuestos sulfurados sobre superficies deslizantes de cobre (ej. contactos eléctricos). Se determinó que compuestos de disulfuros de dialcanos presentan la química buscada. Finalmente, y en relación a resultados obtenidos mediante estudio analítico del sistema, se corrobora la acción lubricante de estas especies mediante mediciones tribológicas.

Referencias

- [1] Hudson, J.B. *Surface Science: An Introduction*. 1992, Butterworth-Heinemann, MA.
- [2] Miller, B., Furlong, O., Tysoe, T. (2013). *Surface Science*, 616, 143.
- [3] Attard, G., Barnes, C. *Surfaces, Vol. 59 of Oxford Chemistry Primers*. 1998. Oxford University Press, New York.
- [4] Furlong, O., Miller, B., Kotvis, P., Adams, H., Tysoe, W. (2014). *RSC Advances*, 4, 24059.



Estudio de los materiales y la técnica de manufactura en una pintura mural de la iglesia de Copacabana de Andamarca (Bolivia)

Tomasini, E.P.^{1*}, Castellanos, D.M.¹, Gomez, B.A.¹, De Faría, D.², Siracusano, G.³, Maier, M.S.¹.

1. UMYMFOR (CONICET - UBA) .Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Pabellón 2, Ciudad Universitaria, C1428EGA Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
2. Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo, SP, Brasil
3. Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura, IIAC, Universidad Nacional de Tres de Febrero, Avda. Antártida Argentina 1355, C1104ACA Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

* e-mail: eugeniatomasini@gmail.com

El avance de la investigación científica en el campo de los materiales artísticos y arqueológicos ha contribuido significativamente a la historia del arte, la arqueología y la conservación de los bienes culturales [1]. Sin embargo, su aplicación a la vasta producción de los Virreinos del Perú y del Río de la Plata (siglos XVI-XVIII) ha sido muy limitada. Estudios sobre 7 muestras tomadas de un mural de la iglesia de Copacabana de Andamarca (Oruro, Bolivia, 1723) resultaron en la identificación de diferentes materiales inorgánicos y orgánicos utilizados para su confección. La pequeña cantidad de muestra disponible impulsó el desarrollo de metodologías basadas en técnicas espectroscópicas [2,3], de espectrometría de masa y cromatográficas [4] adecuadas para la identificación de compuestos en estas matrices complejas. Se identificó carbón vegetal, brochantita, índigo y hematita en las capas pictóricas y la presencia, tanto de yeso como de anhidrita y bassanita, en la base de preparación. Para el estudio de la técnica de la pintura mural, se prepararon réplicas de la base de preparación realizadas con yeso y diferentes aglutinantes orgánicos (aceites, cola animal y goma vegetal). En este trabajo se muestran los resultados de la aplicación combinada de distintas técnicas analíticas como SEM-EDS, espectroscopia Raman e infrarrojo y espectrometría de masa para la caracterización de los materiales presentes en la pintura y en la base de preparación, así como para la generación de hipótesis sobre la técnica de manufactura de la pintura mural, característica de otras iglesias andinas del siglo XVIII. El conocimiento del estado de preservación y de las técnicas de preparación de las pinturas a través de la identificación de la materialidad de las mismas constituye un aporte significativo al estudio del patrimonio artístico andino, fruto en muchos casos de la fusión de saberes precolombinos con prácticas de la pintura europea.

Referencias

- [1] Madariaga, J.M. (2015) *Anal. Methods* 7, 4848-4876
- [2] Tomasini, E. *et al.* (2012) *J. Raman Spectrosc.* 43, 1671-1675
- [3] Tomasini, E. *et al.* (2012) *Microchem. J.* 102, 28-37.
- [4] Gómez, B., *Aplicación de técnicas analíticas y espectroscópicas para el estudio de la influencia de colorantes orgánicos naturales en la degradación de matrices complejas. Caracterización de materiales en arte colonial y patrimonio arqueológico*, 2014, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y naturales.



Incrementos en la solubilización de hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua por efecto de surfactantes

Cabana Saavedra, L. C. *; Pachón Gómez, E. M.; Fernández, M. A.

Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC-CONICET), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina Allende, Ciudad Universitaria (X5000HUA). Córdoba, Argentina

*e-mail: lcabana@fcq.unc.edu.ar

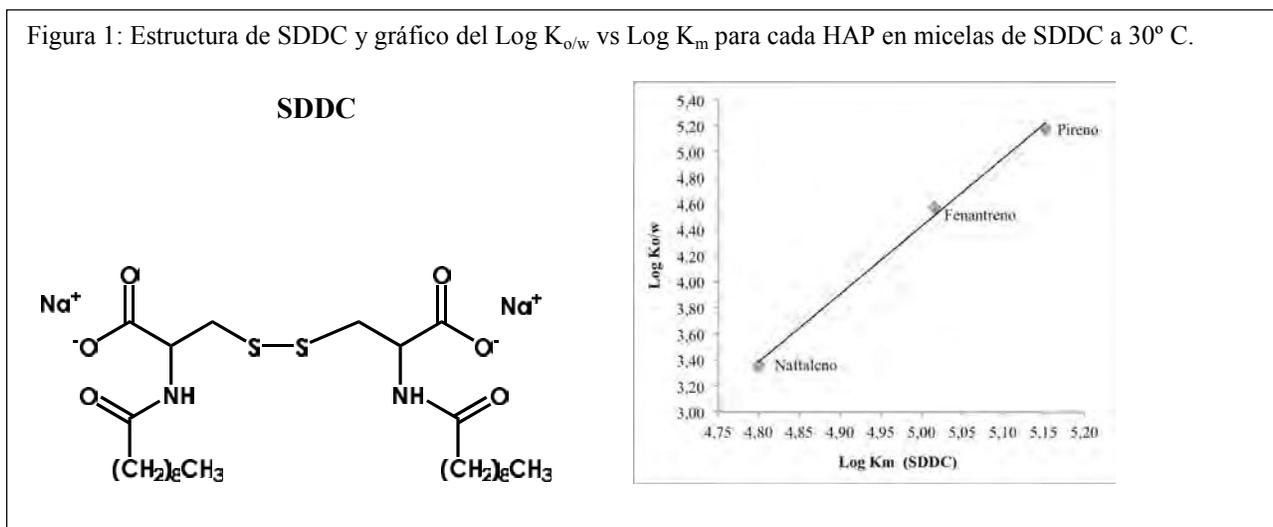
La contaminación de suelos por hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se ha convertido en un problema ambiental de actualidad debido a su baja solubilidad en agua y su fuerte adsorción en los sedimentos. La utilización de surfactantes en tecnologías de remediación ha permitido incrementar la solubilización de HAPs en agua, debido al carácter hidrofóbico de los mismos.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad de un surfactante sintetizado en nuestro laboratorio, didecamino cistina de sodio (SDDC), para incrementar la solubilización de HAPs en agua y comparar estos resultados con los obtenidos usando surfactantes comerciales. SDDC es un surfactante gémini, posee dos colas hidrofóbicas y dos cabezas polares unidas por un espaciador. Los HAPs modelo utilizados fueron naftaleno, fenantreno y pireno.

Se utilizó espectrofotometría UV-visible para realizar las cuantificaciones. Se utilizaron como surfactantes, además de SDDC, Tween 80, Tween 20 y laurato de sodio. Se encontró que en todos los casos, la solubilidad aparente de los HAPs aumenta linealmente con el aumento de la concentración del surfactante. Los resultados indican que SDDC es más eficiente que laurato de sodio pero menos eficiente que los surfactantes no-iónicos. Se determinaron las constantes de asociación de los HAPs con las diferentes micelas (K_m), encontrándose una relación lineal de estos valores con las correspondientes constantes de partición octanol/agua ($K_{o/w}$) para cada hidrocarburo (Figura 1). Se observa que cuanto más hidrofóbico es el hidrocarburo, mayor será su tendencia a asociarse con la micela, produciéndose un incremento en su solubilización.

Los resultados obtenidos proveen información valiosa para la futura aplicación de estos sistemas a la solubilización de contaminantes desde suelos y sedimentos.

Figura 1: Estructura de SDDC y gráfico del $\text{Log } K_{o/w}$ vs $\text{Log } K_m$ para cada HAP en micelas de SDDC a 30° C.



Caracterización físico químicas y microbiológica de la guayaba (*Psidiumguajava*L.)

Pedraza Guevara Santos ^{1*}, Aguirre Zaquinaula, I. R. ², Aguirre Zaquinaula Helí Humberto ¹

1. Universidad Nacional Toribio Rodríguez de Mendoza de Amazonas

2. Universidad Nacional de Jaén imarumela@hotmail.com

*e-mail: mspg_123@hotmail.com

El principal objetivo de esta investigación fue evaluar las características físico químicas de la harina de guayaba (*Psidiumguajva*L.), teniendo como influencia la velocidad y temperatura del aire de la provincia de San Ignacio. Se recolectaron muestras de la provincia de San Ignacio, correspondientes a dos variedades de frutos (blanca y rosada) con un 15,57 de índice de madurez. Se usó el secador de bandejas, que permite fijar cada una de las tres velocidades de aire $v_1=4,0$; $v_2=4,5$ y $v_3=5,0$ m/s) se midió con anemómetro, después de haber pasado por la cámara de secado en un secador de bandejas a tres temperaturas $t_1=42$, $t_2=52$ y $t_3=62$ °C, transcurrido tres horas, se molió).

El mayor contenido de vitamina C (175,68 mg/100 g) se obtuvo empleando temperatura de 52 °C y 4,5 m/s de velocidad, mostrando color característico. Se realizó el análisis físico-químico de la harina de guayaba (*Psidiumguajava*L.) después de 30 días, con resultados de 15,10 % de humedad, acidez titulable en porcentaje de ácido cítrico 0,435 %; pH 5,09; sólidos solubles de 6°Brix y 6,45 % de cenizas. No hubo crecimiento microbiológico a los 3, 4, 5 y 7 días de incubación; a los 9 días se mostró un crecimiento de $3,5 \times 10^4$ ufc/g de mohos y $4,1 \times 10^2$ ufc/g de levaduras. Con aire a 52°C y 4,5 m/s, el tiempo de secado fue 3,05 horas en promedio, alcanzando humedad crítica (Y_c) de 1,25 g de agua/g guayaba seca; humedad de equilibrio (Y_{eq}) 0,20g de agua/g guayaba seca y tiempo crítico (T_c) fue de 75 min. El tratamiento $t_2(v_2)$, temperatura de 52°C y velocidad de aire de 4,5 m/s permitió obtener mayor contenido de vitamina C (167,35 mg/100g) en harina de guayaba a partir del mesocarpio, registrando valores de acidez titulable en microorganismos encontrados en harina de guayaba con mayor contenido de vitamina C. Canalizada después de 30 días de almacenamiento, fueron levaduras en un orden de $3,5 \times 10^4$ ufc/g y $3,6 \times 10^5$ ufc/g para mohos.

Referencias

- [1] AHMED E. Yousef y CARLSTROM Carolyn (2006). "Microbiología de los alimentos: Manual de laboratorio". Editorial Acribia, S.A.
- [2] AOAC-Association of Official Analytical Chemist (1990). "Official Methods of Analysis". Vol. 1, Chapter 4, 15th Edition. Edited by Kenneth Helrich, Virginia, U.S.A. p. 69, 79.
- [3] ASTIASARÁN, Iciar y MARTÍNEZ, Alfredo J. (2003). "Alimentos: composición y propiedades". Editorial Interamericana, Mc Graw-Hill. 2^{da} Edición Mc Graw-Hill, México.

Influencia del almacenamiento en cámara frigorífica en el perfil metabólico de frutos de aguacate

Hurtado-Fernández, E¹; Monasterio, R^{2,*}; Bajoub, A¹; Olmo-García, L¹; Fernández-Gutiérrez, A¹; Carrasco Pancorbo, A¹

1. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avenida Fuentenueva, s/n, 18071, Granada, España.
2. Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM) CCT-CONICET-Mendoza. Alt. Brown 500, Chacras de Coria, Mendoza. Facultad de Cs. Ex. y Nat, UNLPam, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.

*e-mail: rmonasterio@mendoza-conicet.gob.ar

El aguacate o palta (*Persea americana*) es un fruto tropical originario de América Central y México, cuyo consumo ha aumentado de forma importante en los últimos años debido, en gran medida, a sus característicos y agradables atributos sensoriales, así como a sus posibles efectos beneficiosos para la salud humana [1].

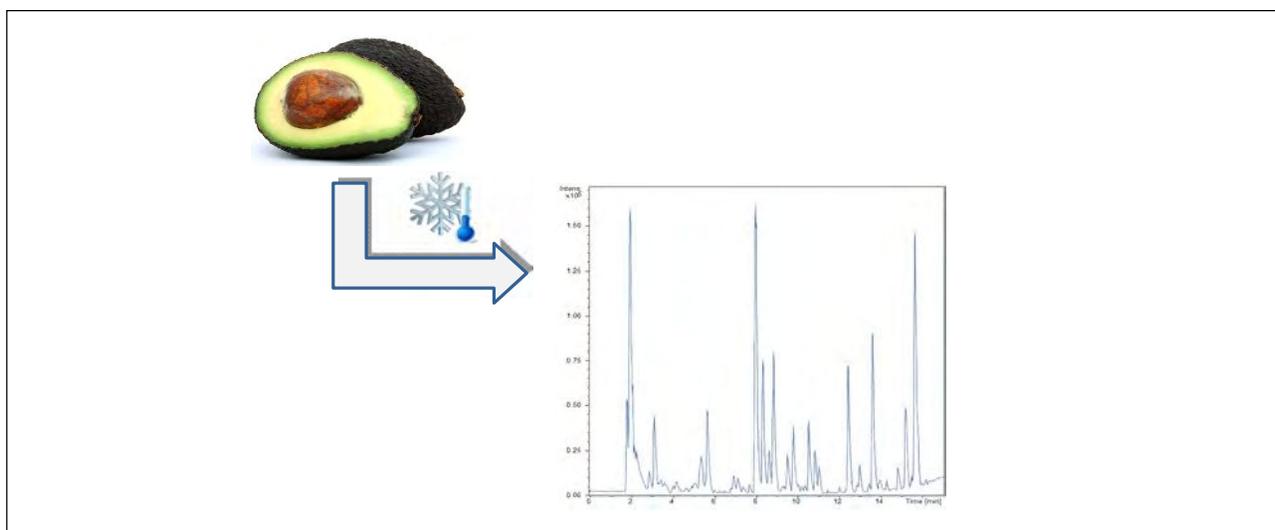
Es muy importante tener en consideración el hecho de que el metaboloma de cualquier sistema biológico tiene una naturaleza muy compleja que se ve influenciada por una gran variedad de factores externos, y el aguacate no es una excepción. Por tanto, el perfil metabólico de esta fruta tropical puede variar de forma notable en función de multitud de factores ambientales, y también puede verse enormemente influenciado por las condiciones de transporte y almacenamiento [2].

Por este motivo, en el presente trabajo se pretende estudiar cómo influye el almacenamiento en cámaras frigoríficas, durante un tiempo más o menos prolongado, en la composición del fruto de aguacate. Concretamente, se estudiaron muestras de la variedad 'Hass' (cultivadas bajo idénticas condiciones ambientales), las cuales fueron almacenadas durante distintos periodos de tiempo (10, 20, 30 y 40 días). El perfil metabólico de los frutos que habían sido almacenados, se comparó con el de aquellos recogidos directamente del árbol en el mismo momento en que los anteriores eran sacados de la cámara.

Se analizaron un total de 33 extractos de aguacate mediante un potente método HPLC-DAD/Fluorescencia/ESI-IT MS en fase inversa (columna Zorbax C18 (4.6 x150mm, 1.8 μ m)), cuya repetibilidad intra-day osciló entre 1.89-5.38% y la repetibilidad inter-day fue, en el caso más desfavorable, de 7.94%. Se estudió la evolución de distintos metabolitos de interés en aguacate, como la epicatequina, el perseitol, y los ácidos p-cumárico, ferúlico y abscísico, entre otros compuestos. De forma general, se observó que el contenido de la mayoría de los compuestos estudiados disminuía cuanto mayor era el tiempo de almacenamiento.

Referencias

- [1] Landahl, S. (2009). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 7039–7047.
- [2] Ozdemir, F. (2004). *Food Chemistry*, 86, 79–83.



Validación de un método volumétrico para la determinación de vitamina C en leche en polvo fortificada

Cazzaniga A.D. *; Junges, O.; Giordano, G.; Leconte M.M.

Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) – Lácteos (sede Rafaela), Ruta Nacional N° 34
km 227,6 (2300) – Rafaela (Santa Fe) - Argentina

*e-mail: diegoc@inti.gob.ar

La cuantificación de vitamina C (ácido ascórbico) en alimentos fortificados puede realizarse empleando distintas metodologías [1,4]. El objetivo del presente trabajo fue adaptar una técnica AOAC [5] para la determinación titulométrica de dicho analito y validarla internamente en la matriz leche en polvo para un rango de concentración de 10 a 200mg vitamina C/100g. Todo el material volumétrico utilizado se verificó y/o calibró según normativa ASTM [6]. Los parámetros evaluados, con sus requisitos a cumplimentar, fueron: linealidad ($R \geq 0,99$; CV del factor de respuesta $\leq 5\%$), exactitud (recuperación entre 90 y 110% en todo el rango de concentraciones), precisión (repetibilidad como $CV \leq 4\%$ y reproducibilidad como $CV \leq 8\%$), límite de detección ($LD \leq 2$ mg/100g), límite de cuantificación ($LC \leq 3$ mg/100g) e incertidumbre ($\leq 12\%$). Se prepararon muestras internas de leche en polvo descremada adicionadas con ácido ascórbico calidad USP, en 5 niveles de fortificación, siendo todas analizadas por 3 analistas. Para el cálculo de la componente sistemática y aleatoria de la incertidumbre se evaluaron los resultados obtenidos de un ensayo interlaboratorio y de un ensayo de reproducibilidad. Paralelamente fueron ensayados dos materiales de referencia certificados y varias muestras reales. Ácido ascórbico calidad ACS fue estudiado en cuanto a su estabilidad en el tiempo para ser adoptado como patrón secundario [7].

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios para el propósito de la validación en linealidad ($R: 0,991$; CV factor de respuesta: 4,6%); exactitud (recuperación: 91,2-107,6%), precisión (repetibilidad: 0,1-0,7%; reproducibilidad: 1,2-5,8%), límite de detección (LD: 1,63mg/100g); límite de cuantificación (LC: 2,68mg/100g) e incertidumbre (10%).

Esta validación respaldó la acreditación del ensayo en los laboratorios de INTI-Lácteos con sistema de calidad ISO 17025, siendo además utilizado en el estudio de estabilidad de la vitamina en muestras preparadas de leche en polvo destinadas a comparaciones entre laboratorios y ensayos de aptitud organizados por la institución.

Referencias

- [1] Schimpf, K.; Thompson, L.; Baugh, S. (2013). *Journal of AOAC International*, 96(4), 802-807.
- [2] Silva, C.R.; Simoni, J.A.; Collins, C.H.; Volpe, P.L.O. (1999). *Journal of Chemical Education*, 76(10), 1421.
- [3] Spínola, V.; Llorent-Martínez, E.J.; Castilho, P.C. (2014). *Journal of Chromatography A*, 1369, 2-17.
- [4] Verdini, R.A.; Lagier, C.M. (2000). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (7), 2812-2817.
- [5] Official Methods of Analysis of AOAC International. *Method 985.33*, 19° edición, 2012, Gaithersburg, Md.: AOAC International.
- [6] American Society for Testing and Materials (ASTM). *Designation: E 542-01*, 2005, ASTM Internacional.
- [7] Magnusson, B; Örnemark, U. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. 2° edición, 2014, Eurachem Guide.

Fotólisis de Diclofenac sódico

Ruiz J; Delfino, M.R (h); Monzón, C; Sarno, MC*

Laboratorio de Química Analítica Instrumental, Facultad de Ciencias Exactas Naturales y Agrimensura (FaCENA), Universidad Nacional del Nordeste (UNNE), W3404AAS, Corrientes, Argentina

*e-mail: mctsarno@yahoo.com.ar

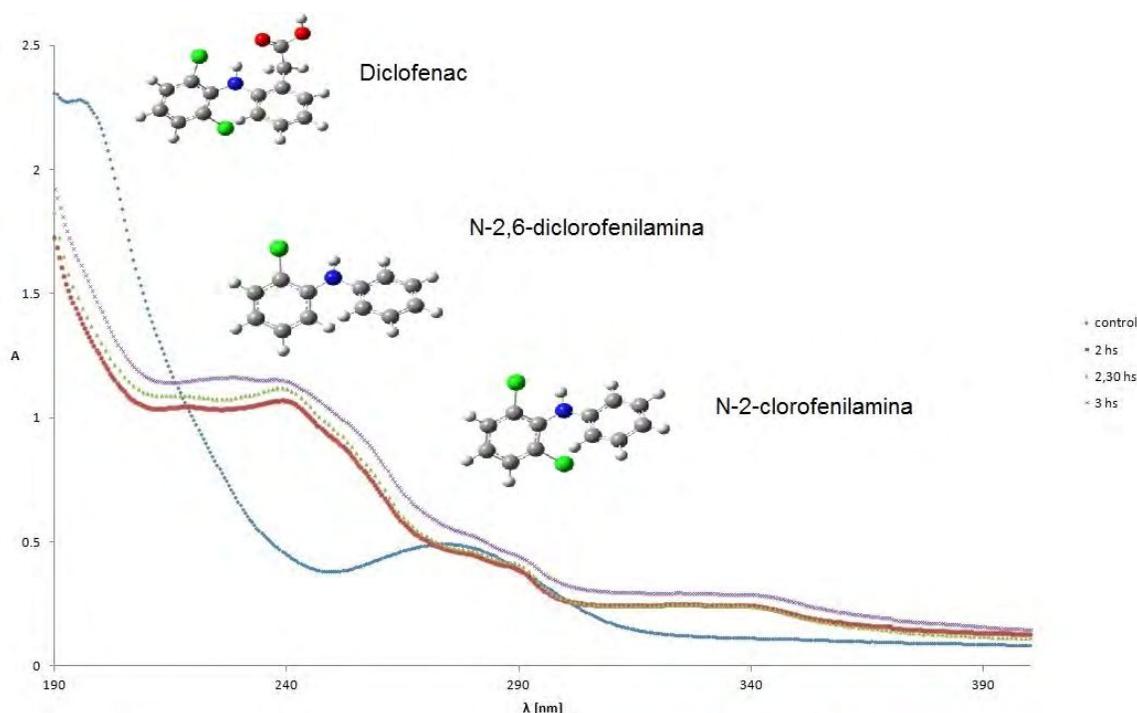
El diclofenac sódico es un antiinflamatorio no esterooidal ampliamente usado como analgésico, anti-artrítico y anti-reumático. Es susceptible al estrés provocado por radiación UV [1]. En este trabajo se monitoreó la degradación fotolítica del diclofenac utilizando una cámara fotolítica ortoédrica. Soluciones acuosas de diclofenac pH 9 fueron expuestas a la radiación UV de 254 nm proveniente de una lámpara, ubicada a una distancia fija de 15 cm de la superficie del líquido.

Se obtuvo el espectro de las soluciones irradiadas durante distintos intervalos de tiempo (desde 5 minutos hasta 48 horas). La molécula de diclofenac sin irradiar muestra un pico de absorbancia a 195 nm y otro a 276 nm. Luego de períodos cortos de tratamiento aparece otro pico a 239 nm, ausente en la molécula sin irradiar. A tiempos de tratamiento mayores a una hora aparecen picos a los 289 nm, 225 nm y 250 nm.

Las medidas espectrofotométricas fueron complementadas con la aplicación de química teórica computacional [2], mediante aproximación estadística y teoría funcional de la densidad (B3LYP) [3]. Las energías de excitación B3LYP correspondientes al diclofenac y a sus productos de degradación fotolítica fueron comparadas con las medidas obtenidas experimentalmente. En base a estas determinaciones se ha propuesto un mecanismo de reacción para la degradación fotolítica del diclofenac.

Referencias

- [1] Ercolano, I., Pizzorno, M. T. Estabilidad de Drogas y Medicamentos. 2010. Ediciones VR S.A.
- [2] Parr, R. G., Yang, W. (1989) Oxford University Press, 169–200.
- [3] Becke, A. D. (1993). J. Chem. Phys., 98, 5648.



Estudios de degradación forzada paramedicamentos en dosis fijas combinada para el tratamiento de la tuberculosis

Freire, Rachel L.M.; Fernandes, Christian; Vianna-Soares, Cristina D.

Departamento de Productos Farmacéuticos, Universidad Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil

*e-mail: racluzia@yahoo.com.br

Estudios de degradación forzada se llevan a cabo con el ingrediente farmacéutico activo y la forma farmacéutica en condiciones extremas (luz, temperatura, pH, humedad)¹ con el fin de evaluar su comportamiento químico y predecir las posibles vías de degradación.

El objetivo de este estudio fue realizar la degradación forzada de tableta en una combinación de dosis fija de cuatro drogas (etambutol, isoniazida, pirazinamida y rifampicina) aplicados para tratar la tuberculosis.

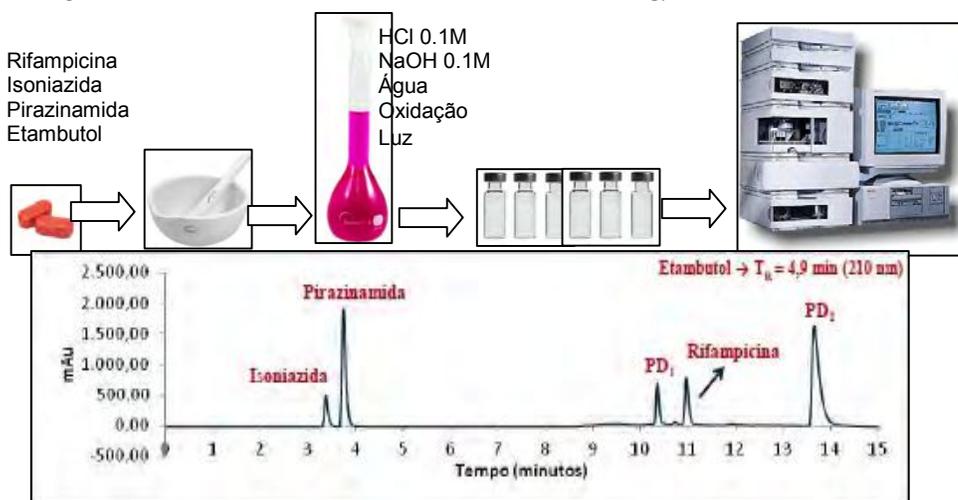
La tableta fue triturada y sometido a condiciones de degradación forzada (HCl 0,1 M; NaOH 0,01M; oxidación; radiación ultravioleta y visible). Después de la degradación, las soluciones se neutralizaron, se diluyó y se inyectaron en el cromatógrafo de líquidos de alto rendimiento.

En un entorno ácido, las drogas que mostraron degradación fueron rifampicina (52%) y isoniazida (8%) y en el entorno alcalino todos los medicamentos en la formulación, la isoniazida (17%), pirazinamida (76%), etambutol (13%) y rifampicina (97%) mostraron degradación. En la condición de oxidación no se observó diferencia entre el experimento en la presencia o ausencia de luz y el porcentaje de degradación de la droga fue 10% para la isoniazida, 3% para pirazinamida y 57% para la rifampicina. Se observó un aumento en el área de etambutol, que puede ser debido a la aparición de algún producto de degradación. Para condición de radiación, rifampicina mostró degradación de sólo al 5% de la radiación UV y la radiación visible al 7%.

En estudios nos dimos cuenta de que los medicamentos presentes en el producto son sensibles a hidrólisis, oxidación y presencia de luz. Por otra parte, hay una interferencia entre la isoniazida y rifampicina, que en el entorno ácido pueden formar un híbrido. Los estudios de degradación son importantes para que se tomen medidas en la fabricación, almacenamiento y transporte de la droga para llegar con calidad a los pacientes.

Referencias

[1] Singh, S.; Bakshi, M. 2000. *Pharmaceutical Technology*; 24, 1-14.



Caracterización química de los aerosoles de Bahía Blanca

Morales Del Mastro, A.^{1,2}; Achad M.¹; Schinelli, G. ;¹ Gilio G.¹; Pereyra M.³;
Dawidowski L.^{1,2}; Gómez D.¹; Smichowski P.^{1,4*}

1. Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia Química, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA-San Martín, Pcia. Buenos Aires, Argentina.
2. Universidad Nacional de San Martín, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, 25 de Mayo y Francia, B1650KNA-San Martín, Pcia. Buenos Aires, Argentina.
3. INQUISUR (UNS-CONICET). Av. Alem 1253, B8000CPB-Bahía Blanca, Pcia. Buenos Aires, Argentina.
4. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, C1033AAJ, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: smichows@cnea.gov.ar; Patricia.Smichowski@gmail.com

El material particulado ambiental (MP) reviste especial interés por sus potenciales efectos perjudiciales para la salud [1] como así también por sus posibles efectos sobre el clima. Está compuesto por metales, metaloides, iones, carbono orgánico y elemental, compuesto orgánico, material biogénico, etc [2].

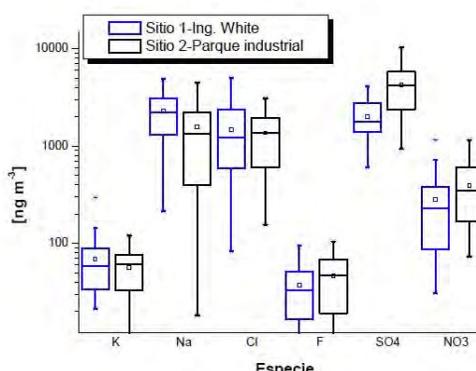
Bahía Blanca es una ciudad con importante actividad industrial y los niveles de MP se han incrementados en los últimos años [3]. En este estudio, las muestras de MP fueron colectadas en dos puntos, cercanos al área costera y al polo industrial, con un equipo de alto volumen para determinar F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼ por Cromatografía Iónica (CI) y Na y K por Absorción Atómica (FAAS), para lo cual se realizó una extracción acuosa previa al análisis.

Se analizaron 70 muestras correspondientes a ambos sitios. Los resultados mostraron una alta dispersión, que refleja la variabilidad diaria en las actividades de la región y en las condiciones meteorológicas. El elemento que mostró concentraciones más bajas fue K (7 - 145 ng m⁻³), mientras que el SO₄⁼ fue el mayoritario (0,6 - 1000 µg m⁻³). Estos resultados reflejan la elevada contribución de los procesos de combustión industriales, además de la contribución de las fuentes móviles. Por otra parte, se evaluó el aporte de cada elemento al MP. Potasio, F⁻ y NO₃⁻ mostraron aportes similares en ambos sitios y con valores menores al 1%, indicando un aporte similar de las fuentes en ambos sitios. Sodio, Cl⁻ y SO₄⁼ mostraron aportes diferentes en cada sitio, y con porcentajes de ~11%. Esto indica que los sitios están afectados por varias y diferentes fuentes.

Se cuantificaron además 15 metales permitiendo así identificar posibles fuentes de emisión como industrias, resuspensión de suelos y el tránsito vehicular en menor medida. Estos resultados, junto con la determinación elemental del PM, constituyen una herramienta valiosa para evaluar la situación ambiental en Bahía Blanca.

Referencias

- [1] Pope, C. A., y Dockery, D. W. (2006) *Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect. Journal of the Air and Waste Management Association*; 56; 709- 742.
- [2] Chow, J. (1995) *Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. Air & Waste Management Association*, 45: 320-382.
- [3] Carignano C., Elosegui L., Abrego M. P., Spagnolo S., Esandi M. E., Frapichini R. y Reissing O. E. (2003) *Prevalencia de asma y síntomas indicadores en tres barrios de la ciudad en el marco de una encuesta de propósitos múltiples. Archivos de Asma e Inmunología Clínica*; 34; 4; 119-128.



Potencial de LC acoplada a fluorescencia en el ámbito de la metabolómica de alimentos: determinación de compuestos fenólicos del aceite de oliva

Monasterio, R.^{1,*}; Olmo-García, L.²; Bajoub, A.²; Hurtado-Fernández, E.²;
Fernández-Gutiérrez, A.²; Carrasco Pancorbo, A.²

1. Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM) CCT-CONICET-Mendoza. Alt. Brown 500, Chacras de Coria, Mendoza. Facultad de Cs. Ex. y Nat, UNLPam, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.
2. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avenida Fuentenueva, s/n, 18071, Granada.

*e-mail: rmonasterio@mendoza-conicet.gob.ar

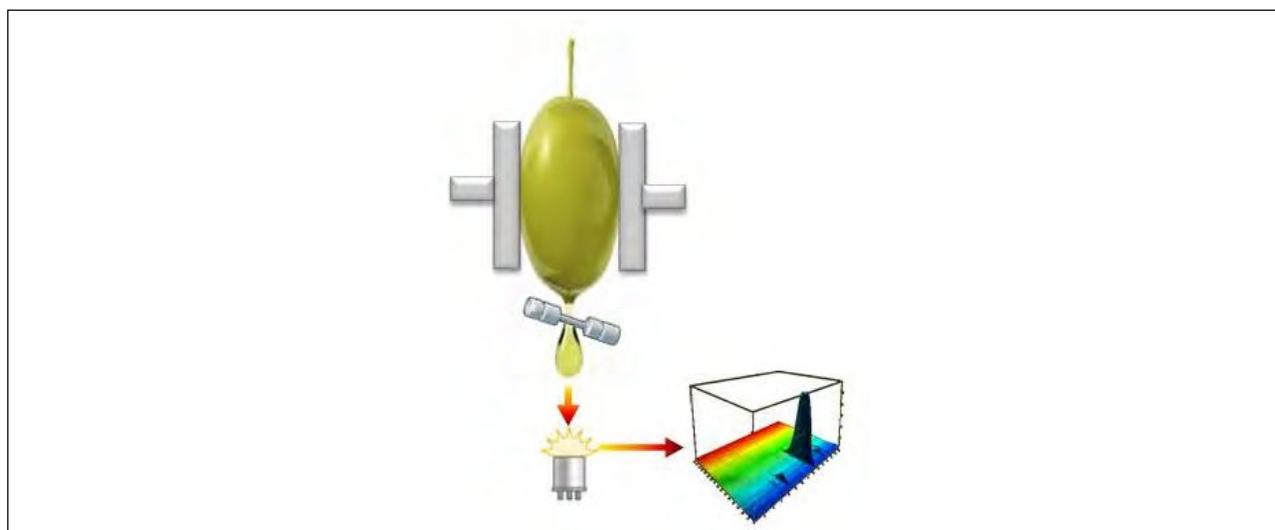
La determinación de compuestos fenólicos presentes en aceite de oliva ha despertado gran interés durante los últimos años, ya que están estrechamente relacionados con la resistencia de los aceites a la oxidación, con los típicos sabores de amargo y picante, y con algunos de los efectos que el consumo de este alimento funcional puede tener sobre la salud. Desde un punto de vista comercial, también son de interés, ya que ayudan a caracterizar el producto [1,2].

La fracción fenólica del aceite de oliva incluye: fenoles simples, lignanos, ácidos fenólicos, flavonoides y secoiridoides, siendo prevalentes estos últimos y sus derivados (productos de la hidrólisis de oleuropeína y ligustrósido -agliconasy otros analitos estructuralmente relacionados-). La ausencia de estándares comerciales hace muy difícil su identificación y cuantificación, por lo que generalmente se recurre a espectrómetros de masas acoplados a técnicas separativas. Es importante disponer de técnicas de detección alternativas, para poder llevar a cabo su correcta determinación en el caso de que MS no esté disponible [3].

Por este motivo, en el presente trabajo se desarrolló un potente método cromatográfico acoplado a un detector de fluorescencia (de longitud de onda múltiple), en aras de alcanzar una alternativa más accesible que MS. Se determinaron no solo fenoles simples, sino también diferentes isómeros de fenoles complejos, gracias a la utilización de compuestos aislados previamente. Así, se realizó un estudio minucioso para identificar las diferentes longitudes de onda de excitación y emisión óptimas para todos los compuestos bajo estudio, seleccionando aquellas que posibilitaran alcanzar los mejores parámetros analíticos. La confirmación de la identidad de cada analito fue realizada mediante MS. De este modo, empleando UHPLC-FLD se logró la determinación cuantitativa de más de 20 compuestos fenólicos, incluyendo diferentes isómeros y derivados de oleuropeína, ligustrósido, ácido elenólico, junto con otros fenoles libres y alcoholes.

Referencias

- [1] Carrasco-Pancorbo, A. (2005). *Journal of Separation Sciences*, 28, 837-858.
- [2] Bajoub, A. (2015). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, DOI 10.1021/jf506097u.
- [3] Dairi S. (2015). *Industrial Crops and Products*, 65, 303-314.



Trastornos tiroideos y exposición a plaguicidas en trabajadores del sector agrícola en fincas de cultivo de plátano y café del departamento del Quindío

Pimentel, D^{1,2*}; Restrepo, B¹; Londoño, A¹; Rios, A²

1. Grupo de Investigación en Bioquímica de Enfermedades Cardiovasculares y Metabólicas. Facultad Ciencias de la salud. Universidad del Quindío. Cra 15, cll 12N. Armenia, Colombia.
2. Laboratorio de Plaguicidas y Salud. Facultad de Ciencias de la Salud. Universidad del Quindío. Cra 15, cll 12N. Armenia, Colombia.

*e-mail: dianis4_2@msn.com

Desde hace tiempo el hombre ha utilizado a nivel mundial los plaguicidas para el control y erradicación de plagas, empleándolos en la agricultura, ganadería y hasta en los hogares; actualmente su uso se ha generalizado e incrementado de manera indiscriminada, causando problemas ambientales que pueden llegar a producir un empobrecimiento de la biodiversidad y que amenazan la salud humana tanto por la exposición directa como a través de los residuos presentes en los alimentos y el agua [1].

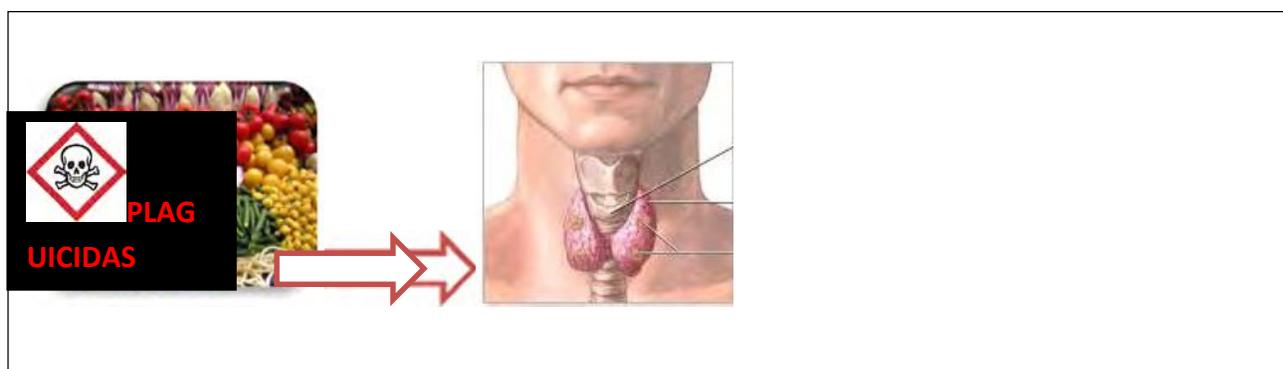
En la región de Quindío (Colombia) encontramos monocultivos de plátano y café, los cuales requieren plaguicidas efectivos que contienen diversos principios activos altamente tóxicos; y las personas encargadas de manipular dichos compuestos, resultan ser las más expuestas a corto y largo plazo. Los plaguicidas traen consecuencias para la salud humana; varias investigaciones han demostrado que afectan principalmente a la glándula tiroidea[2, 3], encargada de regular el metabolismo del cuerpo; su mal funcionamiento desencadena diversos trastornos, además esta glándula se ve afectada por la cantidad de yodo que es aportado por los alimentos y el consumo diario de sal.

Por lo tanto, esta investigación pretende determinar la relación entre desordenes tiroideos y niveles de plaguicidas en sangre en una población de 500 trabajadores del sector agrícola del departamento del Quindío mediante pruebas como la acetilcolinesterasa, hormona estimulante de la tiroides y el análisis de plaguicidas por cromatografía de gases con detector de captura de electrones.

Se encontraron diferencias significativas en los niveles de acetilcolinesterasa en los departamentos del Quindío, indicando cuales han estado más expuestos a plaguicidas. Se encontró con mayor prevalencia desordenes como hipotiroidismo subclínico e hipertiroidismo subclínico. Se detectaron niveles elevados de plaguicidas en las muestras de suero como endosulfan II, BHC, entre otros.

Referencias

- [1] Aktar, W (2009) *Interdisciplinary toxicology*, 2, 1-12.
- [2] Zoeller, T (2000) *NeuroToxicol* 21, 935-946.
- [3] Pineda, J (2007) *Plaguicidas: Monitoreo efectivo de la exposición a carbamatos y organofosforados*. *Ciencia y Trabajo*, 9, 178-181.



Evaluación del efecto de la microencapsulación en la estabilidad del biopesticida azadiractina

Córdoba Estevez, M.¹; Arata, J. E.²; Hermida, L. G.²; Santos, M.^{1*}

1. Laboratorio de Desarrollo Analítico y Control de Procesos. Centro de Investigación y Desarrollo en Química, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), San Martín, B1650WAB, Buenos Aires, Argentina
2. Laboratorio de Sistemas de Liberación Controlada. Centro de Investigación y Desarrollo en Química, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), San Martín, B1650WAB, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: msantos@inti.gob.ar

La tendencia actual para el control de plagas es la aplicación de biopesticidas derivados principalmente de productos naturales. La azadiractina (AZA), es un insecticida ecológico que está presente en las semillas del árbol de Neem y es utilizado para combatir plagas de insectos [1]. El producto comercial empleado habitualmente es una mezcla compleja de sustancias entre las cuales la AZA-A es el componente activo más abundante. A pesar de actuar de modo selectivo sobre más de 200 de especies de insectos siendo de baja toxicidad para el resto de los organismos, el uso de AZA en la agricultura es limitado debido a que es altamente susceptible a la fotodegradación [2,3].

El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto de la microencapsulación en la fotoestabilidad de azadiractina. Para ello, fue necesaria la optimización de la obtención de micropartículas de AZA (AZA-MP) para proteger al compuesto de las condiciones ambientales. Se prepararon diferentes AZA-MP utilizando etilcelulosa como polímero encapsulante, se evaluó la inclusión de 2-hidroxi-benzofenona como estabilizador frente a la luz UV y se optimizó la concentración del mismo. Se estudió el perfil de las AZA-MP y se calculó el porcentaje de encapsulación mediante HPLC-MS utilizando ionización por electrospray (ESI) en modo positivo. Las AZA-MP fueron expuestas a luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) y se midió la concentración de AZA-A luego de ser irradiadas durante intervalos progresivos de tiempo.

La encapsulación de AZA en microcápsulas de etilcelulosa en presencia de 2-hidroxi-benzofenona se llevó a cabo con porcentajes de encapsulación superiores al 70%. Se observó que la microencapsulación en etilcelulosa no protege a AZA de la degradación frente a la luz UV. Sin embargo, el agregado de 2-hidroxi-benzofenona atenuó la fotodegradación de AZA. El grado de estabilización depende de la concentración de 2-hidroxi-benzofenona.

Referencias

- [1] López, O.; Fernández-Bolaños, J.G.; Gil, M.V. (2005). *Green Chem*, 7, 431-442.
- [2] Raizada, R.B.; Srivastava, M.K.; Kaushal, R.A.; Singh, R.P. (2001). *Food Chem. Toxicol.* 39, 477-483.
- [3] Riyajan, S.; Sakdapipanich, J.R. *Chem, Eng. J.* (2009) 152, 591-597.

Análisis fitoquímico preliminar y actividad Antibacteriana del extracto hexánico de *Achyrocline satureioides* (Lam.) frente a *Paenibacillus larvae*.

*Pimentel, D.; Tonello, N. *; Marioli, J.M.; D'Eramo, F.; Oliva, M.*

Universidad Nacional de Río Cuarto. Dpto Química, Ruta 36, Km 601, Río Cuarto, Argentina.

*e-mail: nataliavtonello@gmail.com

Paenibacillus larvae, es un bacilo gram positivo que afecta las larvas de las abejas melíferas, enfermedad que se conoce como Loque americana (AFB); es considerada la más grave de las enfermedades bacterianas contagiosas de declaración obligatoria y de ámbito internacional, que afecta no solo la apicultura, sino también la agricultura y la salud alimentaria humana, debido a la importancia de las abejas en la polinización [1]. Para el tratamiento de esta enfermedad se ha venido empleando antibióticos como la oxitetraciclina de forma excesiva y sin control, lo que ha generado una resistencia bacteriana [2].

En la búsqueda de nuevos compuestos bioactivos, encontramos a la especie vegetal *Achyrocline satureioides* (Lam.) conocida como marcela de campo, ampliamente utilizada en América del sur, debido a sus propiedades farmacológicas como antioxidante, antiinflamatoria y antibacteriana [3]. Con el fin de evaluar la presencia de los principales grupos de metabolitos secundarios asociados con actividad biológica, se realizó un análisis fitoquímico preliminar del extracto hexánico de las hojas de *A. satureioides* mediante diferentes reacciones de coloración, precipitación y cromatografía en capa delgada (CCD).

Para determinar la funcionalidad de la planta para el control de la Loque americana, se determinó la actividad antibacteriana del extracto hexánico frente a *P. larvae* mediante la técnica de difusión en disco, se evaluó la sensibilidad antibiótica determinando la concentración inhibitoria mínima (CIM) y la concentración bactericida mínima (CBM). En el análisis fitoquímico se detectó la presencia de compuestos fenólicos, naftoquinonas, entre otros, mostrando diferentes coloraciones. El análisis frente a *P. larvae* presentó halos de inhibición. Los resultados obtenidos indican el potencial de compuestos fenólicos de la planta y su posible uso como agente antibacteriano para el control de la Loque americana.

Referencias

- [1] Djukic, M (2014). How to kill the Honey Bee Larva: Genomic Potential and Virulence Mechanisms of *Paenibacillus larvae*. Plos one, 9, 1-5
- [2] L (2008). Antimicrobial activity of cinnamon (*Cinnamomun zeylanicum*) essential oils and its main components against *Paenibacillus larvae* from Argentine. Bulletin of Insectology, 61, 1 – 4.
- [3] Retta, D (2014). Determinación de calidad de “marcela” *Achyrocline satureioides* (lam.) DC. Dominguezia., 30, 1-13

El arsénico en la salud de los ecosistemas: Distribución espacio-temporal en arroyos pampeanos. Relación con su bioacumulación.

Rodríguez Castro, M C^{1,2*}; Giorgi, A^{1,2}; Marcó P L³; Vázquez, C⁴

1. Instituto de Ecología y Desarrollo Sustentable (INEDES), Universidad Nacional de Luján - Ruta 5 y Avenida Constitución, Luján, Bs. As, Argentina.
2. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
3. Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado, Decanato de Agronomía, Dpto. Química y Suelos, Núcleo Tarabana, Cabudare, Edo. Lara, Venezuela
4. Comisión Nacional de Energía Atómica. Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Bs. As., Argentina.

*e-mail: carolina.rodriguez.castro@gmail.com

La contaminación por arsénico es un problema que afecta la calidad y disponibilidad de agua. Además impacta en los organismos acuáticos. Recientemente se encontró As en arroyos del sur de Buenos Aires pero conocer la concentración de As no alcanza para reflejar el riesgo sobre los organismos, por ello medir la bioacumulación es importante para evaluar la salud del ecosistema. Los objetivos de este estudio consistieron en estudiar la distribución espacial y temporal del As en arroyos del noreste de Buenos Aires y determinar sus niveles en algas, que sustentan sus redes tróficas. Se relevaron 40 arroyos del nordeste de Buenos Aires y se muestreó durante un año uno de ellos. En cada muestreo se midieron parámetros fisicoquímicos y se tomaron muestras de agua para determinar en laboratorio el As, fósforo reactivo soluble (PRS), nitratos y amonio. Se tomaron muestras de algas siempre que estuvieran presentes. Estas se identificaron, se secaron y se digirieron. Para medir el contenido de As y P, se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X con geometría de reflexión total. 31 arroyos superaron el límite de As recomendado por la OMS [1] para consumo humano y 3 el límite recomendado para protección de organismos acuáticos. Los niveles de PRS fueron característicos de ambientes eutróficos [2] y 30 arroyos superaron el nivel recomendado de amonio para consumo humano [3]. Se encontró As en todas las muestras de algas. También se encontraron correlaciones entre el As en biomasa y el factor de bioconcentración y el P total. En cuanto a la variación temporal del As registrada en un arroyo seleccionado no mostró patrones estacionales. La concentración de As se correlaciona con la conductividad, sugiriendo el origen freático del metaloide y la posible relación con el nivel hidrométrico del agua.

Referencias

- [1] Organización Mundial de la Salud. *Guidelines for drinking-water quality. WHO chronicle* (4^{ed}).2011. WHO Publications.
- [2] Dodds, W. K., Jones, J. R., Welch, E. B. (1998). *Water Research*, 32(5), 1455–1462.
- [3] Ley 24.051 de residuos peligrosos, Decreto Reglamentario 831/93, Anexo 2, Buenos Aires.

Desarrollo de un equipo automatizado basado en Resonancia de Plasmones Superficiales: hacia la biodetección de analitos de bajo peso molecular en muestras de agua

Cocco, M. D.¹; Auguie, B.¹; Tognalli, N. G.²; Daza Millone, M. A.^{3*}; Chain, C. Y.^{3,*}; Ramirez, E.A.³; Romanin, D.⁴; Crivaro, A.⁴; Vela, M. E.³; Salvarezza, R. C.³; Rumbo, M.⁴; Docena, G.⁴; Montoya, J.⁵; Fainstein, A.¹

1. Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro, CNEA, 8400 S. C. de Bariloche, Rio Negro, Argentina.
2. CITES, Ruta Nac. 34 km 257, 2322 Sunchales- Santa Fe, Argentina.
3. INIFTA (CONICET-UNLP) CC16 Suc4, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
4. IIFP (CONICET-UNLP), La Plata, Argentina.
5. EEA Anguil (INTA), Ruta Nac. N° 5 km 580, CC 11, 6326, Anguil, La Pampa, Argentina.

*e-mail:yamil.chain@gmail.com; dazamillone@gmail.com

La toxicidad de herbicidas tales como el glifosato es motivo de la búsqueda de métodos analíticos cuantitativos que sean capaces de detectar concentraciones por debajo de las ppb en la matriz original.

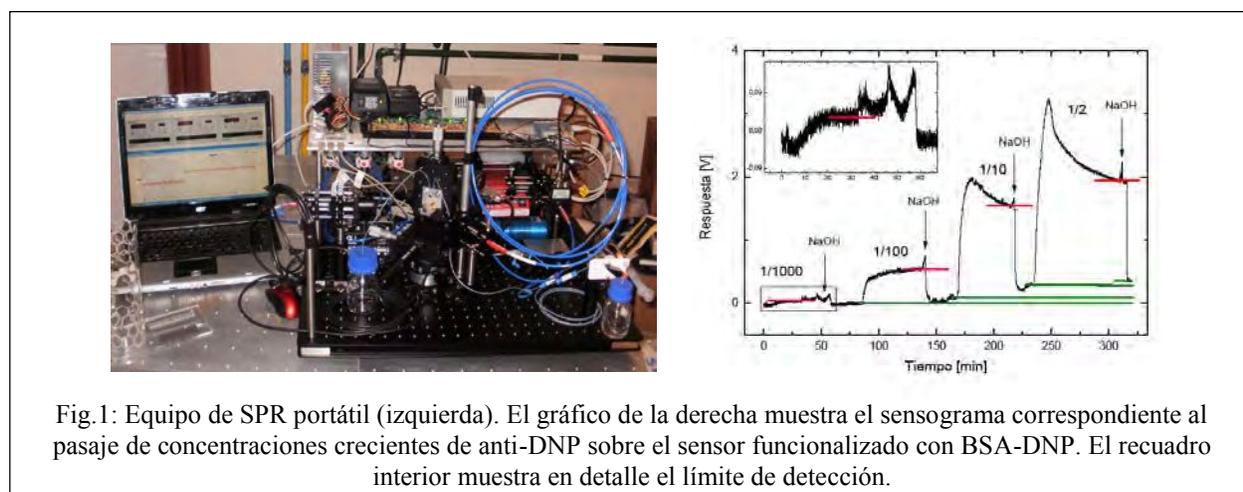
En este trabajo se describe el diseño y funcionamiento de un equipo SPR(Resonancia de Plasmones Superficiales) [1] para el análisis en tiempo real. El sistema integra las bombas y válvulas para la inyección de la muestra y regeneración de la plataforma de sensado y un sistema óptico de alineación y automatización. La superficie sensora (sustrato de vidrio con una película delgada de oro) se funcionaliza con monocapas de alcanotioles que permiten su postfuncionalización de acuerdo al analito que se desea detectar. Como sistema modelo de analito de bajo peso molecular (< 1kDa) se empleó el 2,4-dinitrofenol(DNP) para experimentos de calibración con concentraciones conocidas del anticuerpo anti-dinitrofenol(anti-DNP). La curva de sensibilidad y el rango de detección del método dependerán de la concentración de anticuerpo, tiempo de preincubación y cantidad de analito conjugado a la proteína seroalbúmina bovina(BSA) en la superficie derivatizada.

El funcionamiento del dispositivo fue probado modificando el sustrato de oro con el portador BSA-DNP que se conjugó a una monocapa de ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA) mediante síntesis amida[2]. El portador y los anticuerpos monoclonales se obtuvieron y purificaron adaptando protocolos ya establecidos[3]. Los ensayos de reconocimiento entre BSA-DNP inmovilizado y el anti-DNP en soluciones buffer se realizaron mediante pasaje de diluciones sucesivas del anticuerpo partiendo de una concentración de anti-DNP 0.54 mg/mL (Fig. 1). Estos ensayos mostraron un límite de detección (LOD) de 540 ppb de anti-DNP.

Con estos resultados, la plataforma promete ser un sistema innovador para la detección de analitos de bajo peso molecular en soluciones diluidas (ppb) sin necesidad de pretratamiento y con rápidos tiempos de análisis por muestra (20 min).

Referencias

- [1] Homola, J., Surface Plasmon Resonance Based Sensors. Springer: 2006; Vol. 4
- [2] Bioconjugate Techniques (Third edition), edited by Greg T. Hermanson, Academic Press, Boston, 2013
- [3]Morelli L, Plotkin L, Leoni J, Fossati CA, Margni RA.,Mol Immunol. 1993 May;30(7):695-700.



Río Corriente. Corrientes-Argentina. Evolución de características físico-químicas 1998 -2014

da Cruz, A R^{1*}; Ruiz Díaz, J D; Fechner, D C¹; Vazquez, F A

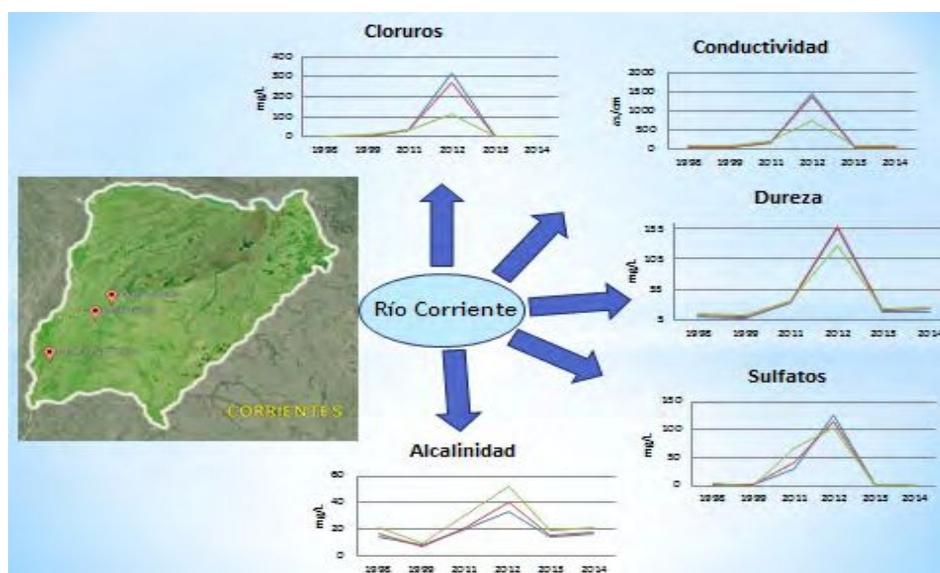
Laboratorio de Química Ambiental. LABQUIAM - FACENA - UNNE. Av. Libertad 5450. Corrientes. República Argentina.

*: andredacruz224@gmail.com; andredacruz224@hotmail.com

El Río Corriente, río interior de la Provincia de Corrientes, forma parte de la cuenca del Paraná medio. En este trabajo se presentan variaciones en el tiempo de algunos parámetros físico químicos (conductividad, alcalinidad, dureza, sulfatos y cloruros) utilizando la información generada en el LABQUIAM entre los años 1998 y 2014. Las correlaciones de los datos corresponden a tres estaciones de monitoreo fijas. El análisis de los resultados permite observar y comprobar la influencia de los regímenes pluviométricos estacionales como determinantes en la composición natural del recurso hídrico estudiado. La observación de las concentraciones de los componentes naturales determinados del río evidencia sus cambios directamente influidos por el régimen pluviométrico. Por otra parte ha quedado registrada la composición media estacional del río como una referencia válida para predecir probables cambios por actividad antrópica.

Referencias:

- [1] Vázquez, F.A; López, M.; Acevedo, H.A. “Caracterización físico-química y bacteriológica del Río Corriente.”
- [2] Vázquez, F.A; López, M.; Acevedo, H.A. “Water quality of the Paraná river at Corrientes, Argentina: a ten year record”.
- [3] APHA - AWWA - WPCF, Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 17th Edition, 1989.
- [4] Pellerano, R.G; Acevedo, H.A; Lezcano, C.; Vázquez, F.A. “Mapa de aguas superficiales. Provincia de Corrientes” - Avance
- [5] Ruiz Díaz, J.J; Lezcano, C.A; Vázquez, F.A. “Caracterización físico-química. Río Santa Lucía-Corrientes”
- [6] Ruiz Díaz, J.D; Fechner, D.C; Moresi, A.L; Vázquez, F.A. “DBO y otros parámetros físico-químicos como indicadores de contaminación. Río Paraná, Costa Corrientes capital, Argentina”
- [7] Ruiz Díaz, J.D; Romero, C.H; Vázquez, F.A. “Evolución histórica de algunas características físico-químicas del río Paraná – Puerto Corrientes: alcalinidad, dureza, calcio, sulfato, cloruro, turbiedad y conductividad”.



Determinación turbidimétrica del grado de hidrólisis de poliacrilamidas

Sliz, B; Martínez Delfa, G ; Floridia Addato, M A *

Laboratorio de Métodos Analíticos, YPF Tecnología, Baradero S/N, Ensenada 1925, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: maria.a.floridia@ypftecnologia.com

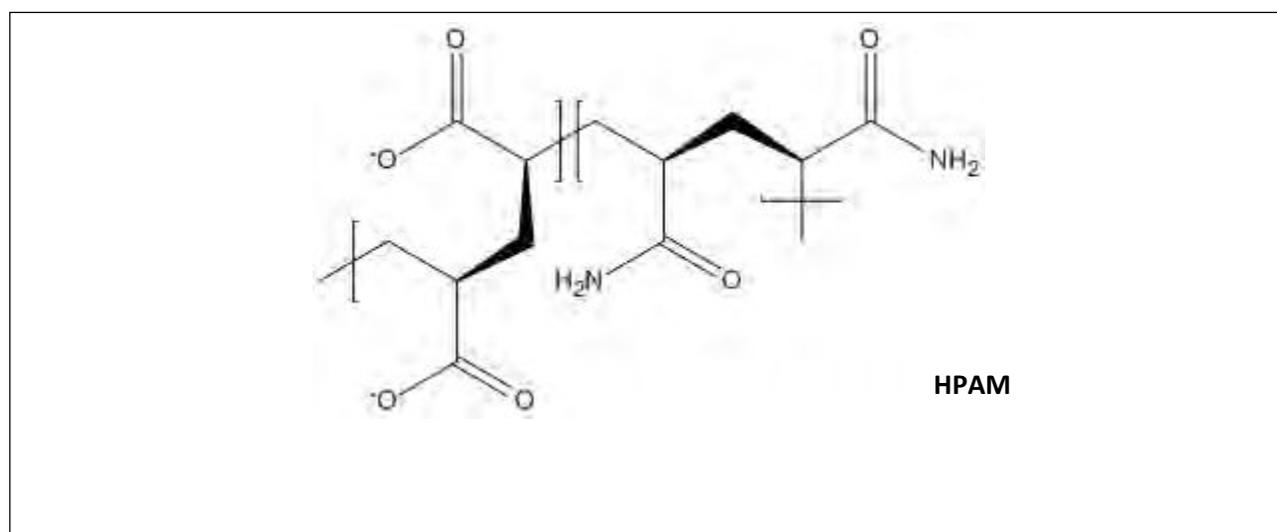
La poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) está compuesta estructuralmente por grupos amida y grupos carboxílicos obtenidos por hidrólisis o por copolimerización de unidades de acrilamida y de acrilato de sodio. En medio neutro se comporta como un polielectrolito aniónico. Debido a sus propiedades físicas y químicas se la utiliza en numerosas aplicaciones, especialmente como floculante en el tratamiento de aguas [1] y como aditivo en la industria del petróleo, particularmente en la recuperación mejorada de crudos (EOR) [2]. El conocimiento de la estructura del polímero es muy importante puesto que condiciona sus propiedades. Entre los parámetros que permiten evaluar su comportamiento en solución se halla el grado de hidrólisis, el cual se define como el número de residuos carboxílicos sobre el número total de residuos macromoleculares.

Los métodos informados para la determinación del grado de hidrólisis se basan en la medida de la densidad de carga de polielectrolitos, siendo la titulación coloidal el de mayor difusión. Este método volumétrico se basa en la reacción estequiométrica entre polielectrolitos de carga opuesta, con detección visual del punto final mediante el uso del indicador azul de toluidina [3]. Debido a la naturaleza catiónica del mismo la valoración de polielectrolitos aniónicos, como la HPAM, debe realizarse por retorno. Aun así, resultados más satisfactorios se alcanzan mediante la detección espectrofotométrica del punto final. Estas dos cuestiones hacen que esta metodología sea tediosa y demandante en su aplicación.

En este trabajo hemos implementado un método turbidimétrico mediante la utilización de una sonda fotométrica capaz de detectar la disminución de la transmitancia del medio a medida que la HPAM reacciona con el polielectrolito catiónico (bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB). El mismo proporciona resultados igualmente satisfactorios con la ventaja de representar una metodología rápida, automatizada y de bajo costo.

Referencias

- [1] Bolto, B.; Gregory, J. (2007) *Water Research*, 41, 2301 – 2324.
- [2] Wever, D. A. Z. et al. (2011) *Progress in Polymer Science*, 36, 1558 – 1628.
- [3] Kam, S.; Gregory, (1999) *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159, 165 – 179.



Caracterización Lipofílica de Aminoácidos (AAs) por RPLC. Análisis PLS del Transporte de AAs Neutros a Través de la Barrera Hemato- Encefálica (BHE)

Vázquez, R. N.³, Camargo, A.B.^{1,4}, Locatelli, D.A.^{1,4}; Marchevsky, E.J.², Luco, J.M.*³

1. Laboratorio de Cromatografía para Agroalimentos, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina.
2. Instituto de Química San Luis (INQUISAL)-CONICET, Universidad Nacional de San Luis.
3. Departamento de Química, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina.
4. Instituto de Biología Agrícola (IBAM) CCT-CONICET Mendoza.

*e-mail: jmluco@unsl.edu.ar

La capacidad de penetración cerebral que presenta una droga constituye uno de los problemas centrales en el diseño de nuevos principios activos con bioactividad en el sistema nervioso central (SNC). Diversos estudios sugieren que los AAs ingresan al SNC a través de diversos sistemas de transporte presentes en la BHE[1].

La lipofilicidad que presentan los 20 L-aminoácidos (AAs) codificados por el DNA, juega un rol fundamental en la absorción, distribución, metabolismo y excreción (ADME) de péptidos o peptidomiméticos de potencial interés terapéutico. Entre las diversas metodologías experimentales desarrolladas con el objeto de cuantificar la lipofilicidad de los AAs, se ha demostrado que aquellas basadas en técnicas cromatográficas (RPLC) resultan óptimas para el establecimiento de escalas experimentales de lipofilicidad. En el presente estudio, en una primera etapa, se caracterizaron los 20 aminoácidos naturales con respecto a su comportamiento lipofílico mediante RPLC, usando fases estacionarias ODS y empleando como fases móviles soluciones amortiguadoras acuosas a diferentes valores de pH (5-10). En una segunda etapa, se utilizaron técnicas de análisis multivariado tales como el método de mínimos cuadrados parciales (PLS) con el objeto de interpretar la relación existente entre los parámetros de retención obtenidos para los AAs bajo estudio y su utilidad en la predicción del transporte activo (1/Km) de 14 AAs neutros a través de la BHE[2].

El análisis PLS para la serie de 14 AAs neutros analizados resultó en un modelo de dos componentes PLS, con los siguientes parámetros estadísticos:

R2X(cum)	R2Y(cum)	Q2(cum)	RMSEE	F
0,911	0,801	0,746		
0,995	0,852	0,799		
	r = 0.923	Q = 0.894	0,397	31,65

Del análisis de los resultados obtenidos se deduce el rol decisivo que juegan las interacciones hidrofóbicas e interacciones polares específicas en la afinidad de unión entre los AAs estudiados y el Transportador L. Como nota final, cabe destacar la gran utilidad que presentan las técnicas cromatográficas (RPLC) para el establecimiento de escalas experimentales de lipofilicidad.

Referencias

- [1] I Tamai, A. Tsuji, *J. Pharm. Sci.*, 89, 1371-1388, 2000.
[2] Q. R. Smith, S. Momma, M. Aoyagi, S. Y. Rapoport, *J. Neurochem.*, 49, 1651-1658, 1987.

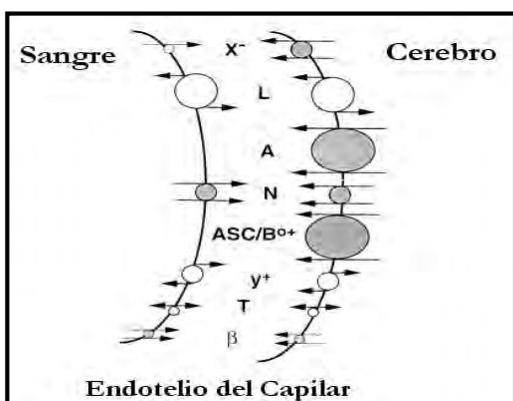


Diagrama de los sistemas de transporte de los AAs en el endotelio de los capilares cerebrales, indicando su localización luminal (sangre) o abluminal (cerebro). Transportadores marcados en gris corresponden a los sistemas sodio-dependientes, mientras los otros corresponden a los independientes de sodio.

Determinación de especies metal-ligando porespectrometría de masa con ionización por electroespray (ESI-MS)

*Espinosa, M; Servant R; Babay, P**

Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. General Paz 1499, San Martín, Pcia. de Buenos Aires

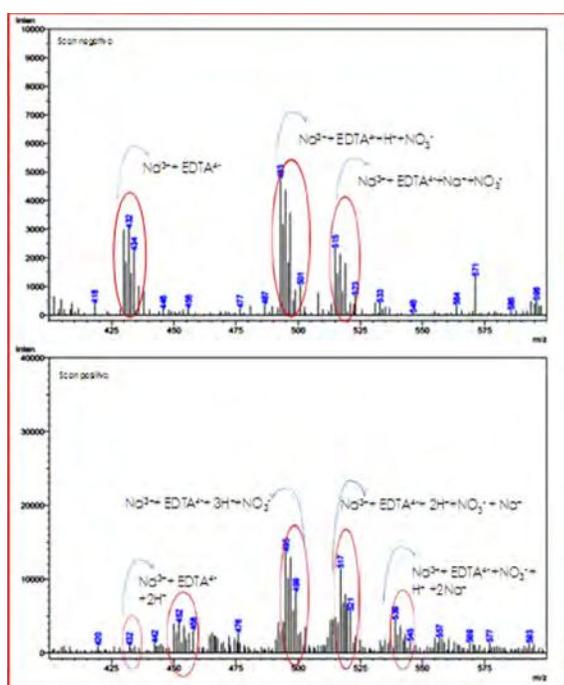
*e-mail: babay@cnea.gov.ar

El estudio de la movilidad de los lantánidos y actínidos en matrices ambientales es esencial para evaluar la eficiencia de la disposición de los residuos nucleares de actividad media y alta. Generalmente, la especiación y la concentración se han obtenido a partir de medidas potenciométricas, espectrofotométricas, calorimétricas y espectroscópicas. Sin embargo, cada una de estas técnicas puede ser usada sólo en casos particulares y ninguna de ellas permite abarcar completamente la complejidad del problema. En este contexto, la técnica de ESI-MS surge como una alternativa para la identificación y eventual cuantificación de especies, cuya distribución depende del pH y la concentración, entre otros factores [1] y se ha utilizado en varios campos de la química [2].

En este trabajo, presentamos los resultados obtenidos para muestras sintéticas de lantánidos y actínidos complejados con EDTA. Se estudiaron La y Nd como elementos representativos de la serie de los lantánidos y Th como elemento representativo de la serie de los actínidos. Se optimizaron y compararon dos métodos de introducción de muestras: infusión directa e inyección en flujo sin columna cromatográfica. Se verificó que las especies encontradas no dependen del método de introducción de muestra utilizado. Se estudió la dependencia de la respuesta de las especies con los parámetros del ESI y de enfoque de los iones y se observó un cambio significativo en la intensidad pero no en las especies encontradas. Las especies predominantes fueron las mismas. Se evaluó el comportamiento del sistema variando el pH y la relación metal/ligando. Los resultados obtenidos son coincidentes con datos bibliográficos. Se estudió el comportamiento del sistema para mezclas de metales en muestras de aguas reales con adición de estándar. Si bien el ámbito lineal encontrado es relativamente pequeño (10^{-4} – 10^{-5} M), esta técnica podría resultar de utilidad para identificar las especies de interés en diferentes ambientes químicos.

Referencias

- [1] Di Marco, V.B.; Bombi, G.G. Mass Spectrom. Rev. 25 (2006) 347
[2] Keith-Roach M.J. Anal. Chim. Acta 678 (2010) 140



Materiales Modificados para Dosimetría de Rayos X

Romero M.^{1,5}; Mattea F*^{1,2}, Chacón D.^{2,3}, Vedelago J.^{2,4}, Valente M.^{2,4},
Álvarez Igarzabal, C.^{1,5}, Strumia M.^{1,5}

1. Facultad de Ciencias Químicas, UNC, CONICET, Córdoba, Argentina
2. LIIFAMIRX - Facultad de Matemática, Astronomía y Física, UNC, Córdoba, Argentina
3. Departamento de Física, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica
4. Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET, Córdoba, Argentina;
5. Instituto Multidisciplinario de Biología Vegetal, CONICET, Córdoba, Argentina

*e-mail: fmattea@gmail.com

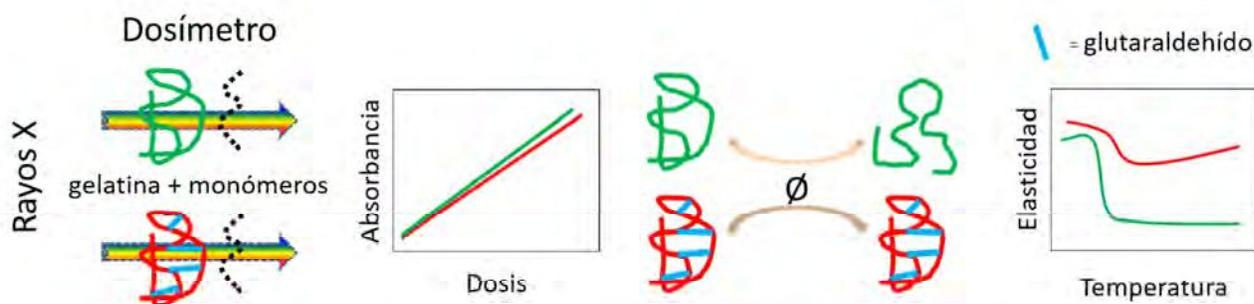
El radiodiagnóstico y la radioterapia ayudan, respectivamente, a detectar y proponer vías de tratamiento específicos para pacientes y a tratar efectivamente zonas tumorales. En estas técnicas conocer la dosis absoluta y su distribución espacial en un paciente es de vital importancia y para ello existen diferentes herramientas dosimétricas. Los dosímetros basados en geles poliméricos permiten cuantificar de forma indirecta la dosis total absorbida tras haber sido expuestos a radiación ionizante. Esto es posible, gracias a cambios químicos que ocurren tras la irradiación, donde radicales libres formados a partir de moléculas de agua inician un proceso de gelificación. Al coexistir monómeros capaces de polimerizar y agentes entrecruzantes, se forman redes tridimensionales (geles) que conservan su distribución espacial inicial por tiempos prolongados gracias a la presencia de una matriz de gelatina [1]. Esta matriz permite conservar la distribución de la dosis, evitando la difusión de los monómeros y geles. Uno de los requisitos que tienen estos materiales es ser similares a tejidos humanos [2], en cuanto a la respuesta a la radiación ionizante. Normalmente se utiliza gelatina por ser un material económico, disponible y proveniente de fuentes naturales, cuya preparación es simple y no requiere de equipamiento específico. Sin embargo, la estabilidad térmica de los geles formados con este material puede no ser suficiente para las temperaturas de manipulación (si superan los 26 °C), o para aplicaciones donde los materiales deban ser sometidos a tratamientos prolongados, ya que puede ocurrir la degradación de la información de la dosis debido a la ruptura de puntos de entrecruzamiento en la estructura de la matriz de gelatina.

En este trabajo se propone el uso de una modificación química de la matriz de gelatina para mejorar su estabilidad térmica en aplicaciones dosimétricas sin alterar la respuesta analítica del dosímetro a irradiaciones con rayos X. Para ello, se propone modificar la gelatina mediante el uso de glutaraldehído como agente de entrecruzamiento y comparar la respuesta dosimétrica y propiedades reológicas de dosímetros modificados y sin modificar.

Se encontró que los dosímetros modificados mostraron mejor estabilidad térmica con un incremento de su módulo elástico de hasta 100 veces a 40 °C sin alterar la sensibilidad dosimétrica en irradiaciones con rayos X con dosis entre 0 y 300 Gy.

Referencias

- [1] Mattea F., Romero M., Vedelago J., Quiroga A., Valente M., Strumia M. (2015). *Applied Radiation and Isotopes*, 100, 101-107.
- [2] Gorjiara T., Hill R., Bosi S., Kuncic Z., Baldock C. (2013). *Radiation Physics and Chemistry*, 91, 60-69.



Valor de Referencia para Agua en Etanol Absoluto

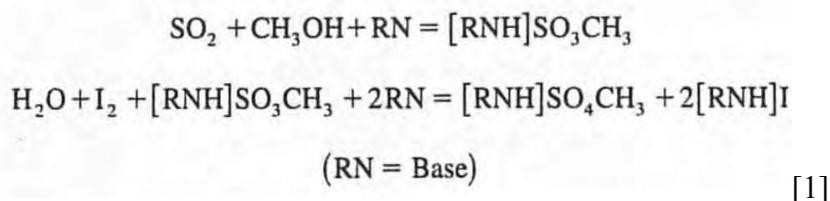
Hatamleh, N.; Lozano, H.; Puellas, M.*

Instituto Nacional de Tecnología Industrial-INTI, Centro de Química, Buenos Aires, Argentina.

*e-mail: hatamleh@inti.gob.ar

La concentración de los patrones de etanol-agua para la calibración de etilómetros del control vehicular de alcoholemia en Argentina es determinada por el INTI, designado como Instituto Metrológico Nacional. El material de referencia de etanol-agua se prepara a partir de agua ultrapura y de etanol absoluto.

La determinación del contenido de agua, considerada una impureza en el etanol absoluto, se realiza por coulombimetría. Esta técnica analítica basada en la reacción de Karl-Fischer constituye un método de alta especificidad y precisión:



La estequiometría de la reacción entre la molécula de yodo, generado electroquímicamente, y la molécula de agua produce una variación del potencial de titulación tan definida que la detección del punto equivalente es unívoca. Entre la cantidad de carga eléctrica y la cantidad de yodo generado existe una estricta relación cuantitativa que se utiliza para la dosificación de yodo altamente precisa. El método coulombimétrico Karl-Fischer es por tanto una determinación absoluta. [2]

Para la determinación del contenido de agua en etanol absoluto se utilizó un titulador automático asociado a un software y equipado con una celda de titulación, un electrodo generador de yodo y un electrodo de doble platino para la detección del punto final [3]. Se realizó el acondicionamiento del sistema y se optimizaron los parámetros de titulación. También se controlaron las condiciones ambientales.

Los resultados son trazables al Sistema Internacional a través del INTI por el uso de un método primario de medición con trazabilidad directa al mol. La incertidumbre expandida de medición fue calculada a partir de la incertidumbre estándar combinada con un factor de cobertura $k=2$, que corresponde a un nivel aproximado de confianza del 95%, bajo distribución normal.

Referencias

- [1] ASTM D1533-12, Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration.
- [2] Manual del Coulombímetro "Metrohm 852 Titrand".
- [3] Software Tiamoversion 2.2, Metrohm AG.
- [4] ISO 17025:2005, Requisitos generales para la competencia de los laboratorio de ensayo y de calibración.
- [5] Guía ISO 35:2006, Materiales de referencia, Principios generales y estadísticos para certificación.

Plataforma nanoestructurada en un inmunosensormicrofluídico con detección fluorescencia inducida por láser aplicado al diagnóstico de cáncer de mama

Fernández Baldo, M *; Pereira, S; Simioli, A; Bertolino, F; Raba, J; Messina, G *

INQUISAL, Departamento de Química. Universidad Nacional de San Luis, CONICET. Chacabuco 917.
D5700BWS. San Luis, Argentina

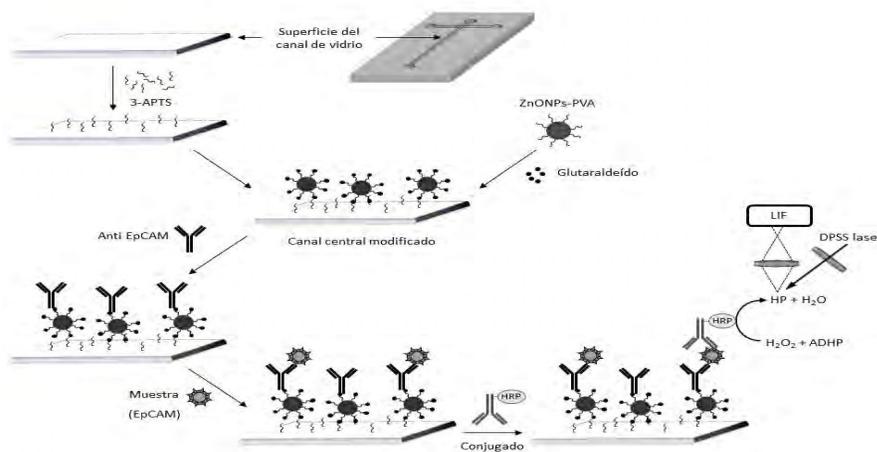
*e-mail: mbaldo@unsl.edu.ar, messina@unsl.edu.ar

Diversos nanomateriales se pueden utilizar como plataforma de inmovilización de biomoléculas e incorporarlos al desarrollo de biosensores, siendo esta una estrategia novedosa que permite una amplificación de la señal analítica y puede determinar concentraciones muy bajas de un analito de interés [1, 2]. El objetivo principal de nuestro trabajo fue sintetizar nanopartículas de óxido de zinc (ZnONPs) recubiertas por polivinilalcohol (PVA) e incorporarlas como plataforma en un inmunosensormicrofluídico con detección LIF aplicado al diagnóstico de cáncer de mama a través de la determinación del biomarcador EpCAM. Este biomarcador es una proteína de superficie celular que se sobreexpresa en algunos cánceres de origen epitelial como lo es el de mama [3]. Las ZnONPs-PVA sintetizadas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido como de transmisión y espectrometría de energía dispersiva. Posteriormente, estas nanopartículas fueron covalentemente unidas al canal central (CC) del inmunosensor mediante un proceso de salinización con 3-aminopropil trietoxisilano (3-APTES) y empleadas como plataforma para la inmovilización de anticuerpos monoclonales anti-EpCAM, quienes reaccionarán específicamente con el biomarcador EpCAM presente en muestras de sangre periférica. Luego, la cantidad de EpCAM que reaccionó fue cuantificado por un segundo anticuerpo anti-EpCAM marcado con la enzima peroxidasa (HRP) usando 10-acetil-3,7-dihidroxifenoxazina (ADHP) como mediador enzimático. HRP cataliza la oxidación de ADHP (no fluorescente) a resorufina (HP, fluorescente), la cual fue medida por detección LIF usando lambda excitación a 561 nm y emisión a 585 nm. Los límites de detección para el método propuesto y un ELISA comercial que se utilizó para validar nuestro desarrollo fueron de 1,2 y 13,9 pg mL⁻¹, respectivamente y los coeficientes de variación para los ensayos intra e inter día fueron menores que 6,5%.

Finalmente, el inmunosensormicrofluídico desarrollado con ZnONPs-PVA como plataformas integradas y detección LIF podría ser un método analítico específico y sensible para el diagnóstico de cáncer de mama.

Referencias

- [1] Asefa, T.; Duncan, C.T.; Sharma, K.K. (2009). *Analyst*, 134, 1980–1990.
 [2] Ortega, F.G.; Fernández Baldo, M.A.; Serrano, M.J.; Messina, G.A.; Lorente, J.A.; Raba, J. (2015). *Sens. Actuators, B*, 221, 248-256.
 [3] Nagrath, S.; Sequist, L.V.; Maheswaran, S.; Bell, D.W.; Irimia, D.; Ulkus, L.; Smith, M.R.; Kwak, E.L.; Digumarthy, S.; Muzikansky, A.; Ryan, P.; Balis, U.J.; Tompkins, R.G.; Haber, D.A.; Toner, M. (2007). *Nature*, 450, 1235-1240.



Detection of autoimmune biomarkers exploiting miniaturized Lab-on-valve (LOV) platform

Ramos, I I^{1,*}; Magalhães, L M¹; Barreiros, L¹; Reis, S¹; Lima, JLFC²; Segundo, M A¹

1. UCIBIO, REQUIMTE, Departamento de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Rua de Jorge Viterbo Ferreira, 228, 4050-313 Porto, Portugal
2. LAQV, REQUIMTE, Departamento de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Rua de Jorge Viterbo Ferreira, 228, 4050-313 Porto, Portugal

*e-mail: inesramos89@gmail.com

Self-reactive immunoglobulins (IgG) have been implicated as biomarkers of autoimmune conditions such as multiple sclerosis, psoriasis and rheumatoid arthritis. Therefore, the assessment of IgG levels in biological fluids is frequently carried out to diagnose and to monitor disease progression [1, 2]. Molecular recognition resorting to immunoaffinity and hybridization based schemes usually takes place on solid-phase surfaces. Fouling of solid supports and the time required for target/probe contact hampers the detection and quantification of low-level analytes. Hence, bead injection is undoubtedly a sound and underexploited technique to implement selective analytical approaches.

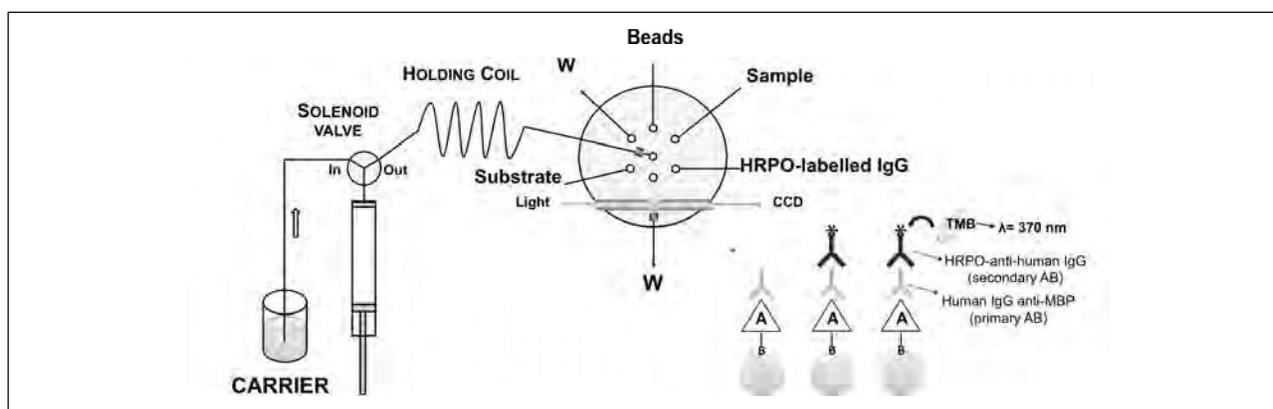
The main objective of this work is the implementation of a molecular recognition protocol using bead injection (BI) strategies for rapid and early detection of autoimmune biomarkers in biological samples. The analytical procedure comprises 4 main steps: i) column formation with streptavidin-coated Sepharose[®] beads containing the target antigen in the surface; ii) sample flow through the column for monoclonal antibody adsorption to antigen and consequent retention in the column; iii) flow of horseradish peroxidase (HRP) labelled secondary antibody through the column; iv) passage of colorimetric HRP substrate (e.g. 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine or *o*-phenylenediamine) for indirect quantification of target analyte. Several parameters were evaluated and optimized, namely the flow pattern applied to each step of the analytical cycle (continuous, pulsed flow or stopped flow), flow rate, reaction time for antibody adsorption and concentration of reagents. Matrix effects (pH, ionic strength) and possible cross-reactions were also examined in detail. Analytical features of the system will also be discussed. Time of analysis was reduced from 6-8 h of a conventional ELISA procedure to less than 30 min per sample using the LOV-BI assay. Finally, insights on the application of the methodology to biological matrices (human serum and cerebrospinal fluid) will be addressed.

References

- [1] Selmi, C (2014). *Clinical Reviews in Allergy & Immunology*, 47, 100-109.
- [2] Harris, V (2014). *Molecular Diagnosis & Therapy*, 18, 605-617.

Acknowledgements

I.I. Ramos, L. Barreiros and L. M. Magalhães thank FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) and POPH (Programa Operacional Potencial Humano) for their grants. Authors also acknowledge financial support from the European Union (FEDER funds through COMPETE) and National Funds (FCT) through projects UID/Multi/04378/2013 and UID/QUI/50006/2013.



Análisis Multielemental y Comparación Estacional en Aguas de Vertientes Precordilleranas de la Provincia de San Juan

Vázquez, S^{1,*}; López, A¹; Heredia, P¹; González, M C²

1. Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de San Juan-FFHA, Libertador General San Martín 1109 (Oeste) Capital, San Juan.
2. Instituto de Geografía Aplicada, Universidad Nacional de San Juan-FFHA, Mitre 319 (Oeste) Capital, San Juan.

*e-mail: sandravazquez88@gmail.com

En la provincia de San Juan hay un gran número de vertientes precordilleranas, en muchos de los casos estas vertientes son utilizadas como aguas termales o con otros fines recreativos. Actualmente no se dispone de datos actualizados referidos a estudios físico-químicos, por ello se hace imperioso tener un relevamiento de dichos recursos hídricos en relación con el entorno paisajístico, para conocer las propiedades y poder revalorizar estos lugares desde el punto de vista recreativo y turístico. Ello con el fin de establecer políticas de uso y conservación, para futuros emprendimientos.

En el presente trabajo se evalúa la composición química de seis vertientes, cuyos resultados van a depender de las características hidrodinámicas e hidroquímicas, dadas por la litología, topografía, microclima, características del suelo y geomorfología de una región [1]. Se realizaron dos muestreos anuales para determinar caudal y composición de aguas, en dos estaciones: verano (diciembre) e invierno (junio). Se consideraron: aspectos paisajísticos, actividades antrópicas asociadas, localización exacta con geoposicionador satelital, mediciones "in situ" de pH, temperatura, color, turbidez y manifestaciones algales. Se analizaron los siguientes parámetros físico-químicos: pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales, dureza total e iones fundamentales (calcio, magnesio, sodio, potasio, carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos, cloro, nitrito, nitrato y amonio). [2] Los valores fueron obtenidos siguiendo los Método AOAC.

En los resultados de todas las muestras analizadas es posible observar la preponderancia de todos los elementos determinados en el mismo orden $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{K}^+$ y $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{--} > \text{CO}_3\text{H}^- > \text{NO}_3^-$, además de importantes variaciones de concentración en las estaciones estudiadas. Estas variaciones se encuentran relacionadas con la estación climática, influenciada por procesos de fusión de nieves en época estival que generan incremento de caudal en los ríos y área de recargas.

Referencias

- [1] Ophori, D.U. & Tóth, J. (1989). *Patterns of Ground-Water Chemistry, Ross Creek Basin, Alberta, Canadá*. Groundwater, volumen 27, N° 1, páginas 20-26.
- [2] Custodio, E. y Llamas, M.R. *Hidrología Subterránea*. 1996, Omega.

Estudo da ocorrência de pesticidas na bacia hidrográfica do rio Gramame e sua correlação com o uso agrícola na comunidade Águas Turvas, Paraíba, Brasil.

Sousa, A.C.^{1*}; Andrade, M. C.²; Leite, J. J.³

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba- IFPB , Campus João Pessoa, Av. 1º de Maio, 720 Jaguaribe, João Pessoa, Paraíba, Brasil .
2. Universidade Federal da Paraíba- UFPB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, João Pessoa, Paraíba, Brasil.
3. Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, João Pessoa, PB, Brasil

*e-mail: antoniocicero1@yahoo.com.br

O uso inadequado de pesticidas na agricultura tem sido apontado como fonte de risco para a saúde humana e para o ambiente, pois os recursos hídricos, superficiais ou subterrâneos, são os principais destinos desses compostos. O problema das intoxicações provocadas pelos pesticidas no homem preocupa em parte as autoridades brasileiras, principalmente, se essas intoxicações ocorrem pela ingestão gradativa dos mesmos, através da contaminação do solo, da água, e conseqüentemente, uma variedade de alimentos. O trabalho tem como objetivo avaliar a ocorrência de pesticidas em águas superficiais da bacia hidrográfica do rio Gramame, localizada na região do litoral sul da Paraíba no nordeste do Brasil (Figura 1) e correlacionar com o uso de pesticidas na comunidade adjacente Águas Turvas. Para isto, foram feitas entrevistas com a população local e em seguida uma coleta de água em diferentes pontos da bacia. As amostras foram analisadas pelo LabTox/ITEP utilizando a técnica multirresíduo LC-MS/MS. Os resultados da pesquisa de campo revelaram que 50% da população entrevistada relataram o uso de pesticidas no cultivo local. E ainda, dos 17 pesticidas utilizados, dois não são autorizados para uso agrícola conforme indicado pela ANVISA^[1]. Observou-se que cerca de 80% da população que utiliza pesticidas faz o descarte das embalagens de forma inadequada. Os resultados das análises de pesticidas em água revelam que foram encontrados em todas as amostras analisadas os compostos, Ametrina, Diuron e Tebutiuron, contudo os níveis de concentrações encontram-se abaixo dos limites máximos permissíveis, de acordo com a legislação referente aos padrões de qualidade da água para consumo humano no Brasil^[2]. Os resultados sugerem que, a frequência de utilização e a dosagem destes pesticidas devem ser controladas através de um monitoramento contínuo e eficiente no sentido de permitir um melhor gerenciamento dos recursos hídricos e conseqüentemente implementação de políticas públicas para a população local.

Referencias

- [1] ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Monografias de Agrotóxicos. 2014. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/>.
- [2] TUNDISI, J. G. Usos múltiplos das águas superficiais e subterrâneas. In: Água no século XXI: enfrentando a escassez. São Carlos: RiMa, 2003. Cap. 3. p. 27-34.

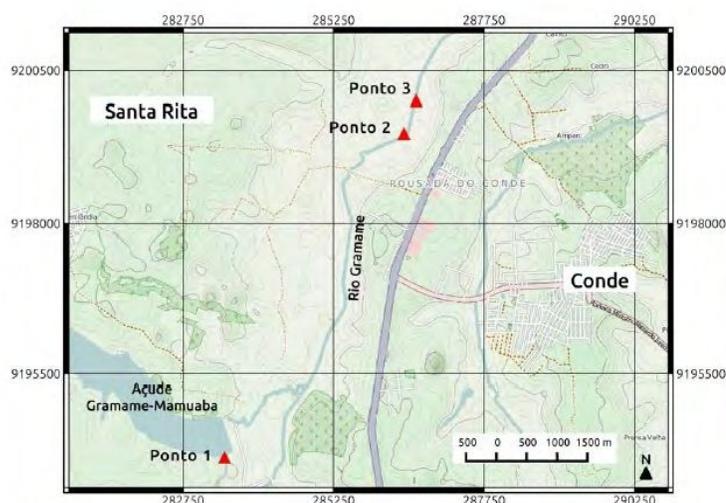


Figura 1. Localização dos pontos de amostragem

Remoção de Espécies Inorgânicas por Adsorção em Meio Aquoso A través de Argila Organofílica

Sousa, A.C.^{1*}; Figueirêdo, G. J. A.¹; Hora, P. H. A.²; Serra, R. B. G.¹

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba- IFPB , Campus João Pessoa, Av. 1º de Maio, 720 Jaguaribe, João Pessoa, Paraíba, Brasil .
2. Universidade Federal da Paraíba- UFPB, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Cidade Universitária, João Pessoa, Paraíba, Brasil.

*e-mail: antoniocicero1@yahoo.com.br

A eutrofização por substâncias nitrogenadas presente na biota aquática tem se tornado uma grande preocupação ambiental de caráter global. A possibilidade de ocorrência espontânea desse fenômeno tem feito com que tal tema ganhe cada vez mais notoriedade e diversas pesquisas na área de prevenção e remediação sejam empreendidas. As espécies nitrogenadas são apontadas como uma das principais potencializadoras do processo de eutrofização^[1]. Neste trabalho é estudada a capacidade de um argilomineral organofílico na remoção de espécies ricas em nitrogênio e cloreto empregando o processo de adsorção em batelada. Os estudos de eficiência do processo tomaram como variáveis o efeito da granulometria do material, a quantidade de organofilizante, a concentração inicial das espécies contaminantes, a massa do adsorvente e o tempo necessário para remoção das espécies. A resposta analítica para determinação da eficiência do processo de adsorção foram baseadas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater^[2]. Os resultados mostram que houve remoção de 100% de nitrato quando empregado às condições experimentais, a saber: 15 % m/m de organofilizante, granulometria de 200 mesh e intervalos de tempos de 5 minutos, cuja concentração inicial de nitrato igual a 100 mg L⁻¹. Para cloreto o maior percentual de remoção, ocorre quando foi empregado 15 % m/m de organofilizante, granulometria de 100 mesh e intervalos de tempos de 15 minutos (Figura 1). Os estudos sugerem que o adsorvente organofílico apresenta grande potencial na remoção de substâncias inorgânicas em meio aquoso, podendo ser aplicável em pré-tratamentos de águas residuárias para descarte no meio.

Referencias

- [1] Azevedo Netto, J. M. (1988). *Novos conceitos sobre eutrofização*, Revista DAE; 48 (151), pág 8-22.
[2] American Public Health Association (APHA). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 1999, 20th ed., APHA: Washington (DC).

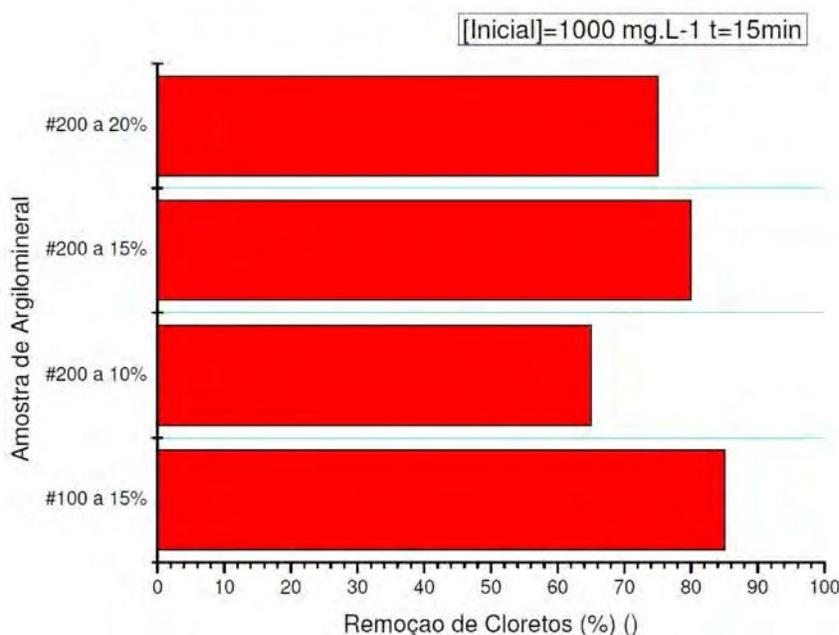


Figura 2. Remoção de cloreto em amostras de argilominerais em diferentes granulometrias (# em mesh) e porcentagens de organofilizantes.

Caracterización de la materia orgánica disuelta en dos sitios del estuario de Bahía Blanca

Martínez A.M.² *; Garzón C.J.E.^{1,2}; Benito V.D.²; Moyano J.¹; Pistonesi M.F.²; Dutto S.¹; LopezAbatte C.¹; Guinder V.¹; Uibrig R.¹; Nahuelhual E.¹; Lopez Cazorla A.C.¹; Hoffmeyer M.S.¹;

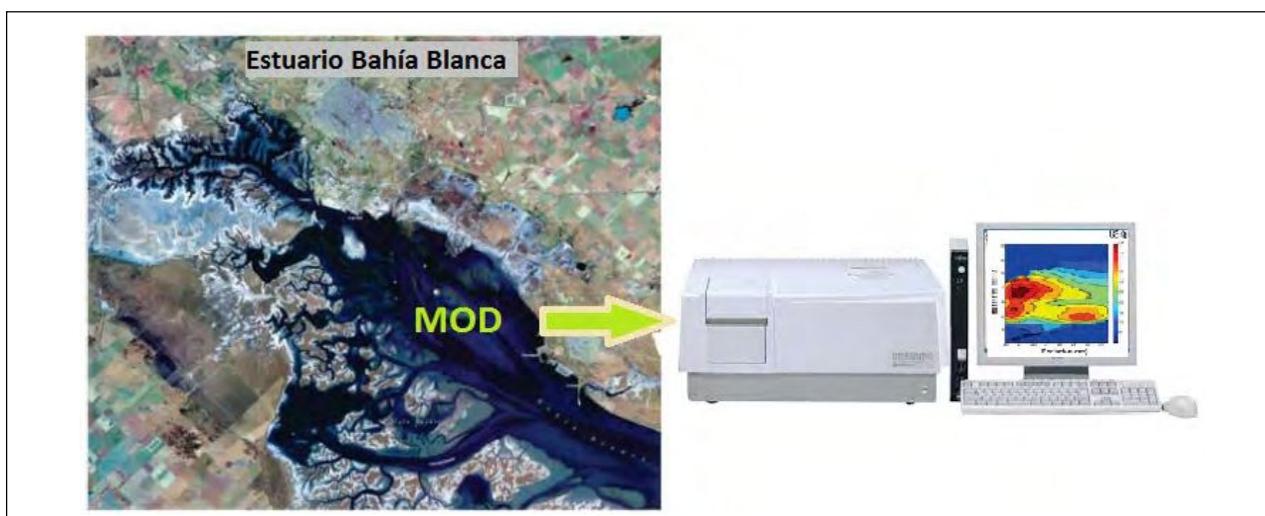
1. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET). Camino La Carrindanga km 7,5. CCT Bahía Blanca.
2. Departamento de Química. UNS. Instituto de Química del Sur (INQUISUR. UNS-CONICET) Av. Alem 1253. Bahía Blanca.

*e-mail: amartinez@uns.edu.ar

La materia orgánica disuelta (MOD) es una mezcla heterogénea de macromoléculas con un importante rol en la biogeoquímica. El objetivo de este trabajo es emplear la Espectroscopia de Fluorescencia Molecular para caracterizar la composición de la fracción fluorescente de la MOD en muestras obtenidas en dos sitios (Galván y El Embudo) del Estuario de Bahía Blanca, recolectadas mensualmente desde abril del 2013 hasta mayo de 2014. Empleando un SHIMADZU (RF- 5301 PC) se obtuvieron los espectros de emisión, se identificaron las señales [1] y se calcularon los siguientes índices: FI [2] se calcula sobre la señal obtenida al excitar la muestra a 370nm dividiendo la intensidad a 450nm por 500nm e interpreta el desplazamiento del máximo del pico de emisión de los ácidos fúlvicos dependiendo de su origen; BIX [3] se obtiene dividiendo la intensidad de fluorescencia asociada a compuestos húmicos autóctonos (M) por la intensidad de fluorescencia característica de material húmico (C) cuando la muestra es excitada a 310nm, constituyendo una estimación de la actividad biológica en ambientes acuáticos y HIX [4] calculado como la relación de áreas entre 300-345nm y 435-480nm al excitar a 250nm, aumenta con el grado de aromaticidad. En ambos sitios la fracción mayoritaria correspondió a la fracción húmica con una composición porcentual que se mantuvo durante el ciclo anual. El FI fue similar en ambos sitios, en un rango que indica una composición con bajo grado de aromaticidad ($> 1,9$). Los sitios se diferencian en el grado de humificación de la MOD, y en el índice de actividad biológica. Se obtuvo un predominio de compuestos de origen autóctono ($HIX < 5$ y $BIX > 0,9$) en El Embudo respecto de Galván. Los resultados son consistentes con un ambiente estuarino con importante aporte continental, mezclado, de elevada actividad biológica y rápido procesamiento del material lábil disponible.

Referencias

- [1] Coble, P. (1996). *Mar. Chem.*, 51(4), 325–346.
- [2] Cory, R. McKnight, D. (2005). *Environ. Sci. Technol.*, 39(21), 8142–8149.
- [3] Parlanti, E., Würz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M. (2000). *Org. Geochem.*, 31(12), 1765–1781
- [4] Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., Saccomandi, F. (1999). *Chem*, 38(1), 45–50.



Use of the technique “acid volatile sulfide (AVS) - simultaneously extracted metals (SEM)” for bioavailability assessment of toxic metals in marine sediment samples

Silva Júnior, Jucelino B.^{1,2}; Ferreira, Sérgio L. C.^{1,2*}; Oliva, Sérgio T.¹; Oliveira, Olívia M.C.³; Nascimento, Rodrigo A³.

1. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170-270, Salvador – Bahia, Brazil.
2. Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, INTC, de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-290, Salvador – Bahia, Brazil.
3. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, 40170-290, Salvador - Bahia, Brazil.

*e-mail: slcf@ufba.br

This paper reports the bioavailability evaluation of the toxic metals (cadmium, copper, zinc, lead and nickel) in sediment samples employing the technique “acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metal (SEM)” [1,2]. The sediment samples were collected in seven stations from São Paulo Estuary, Todosos Santos Bay, Brazil, in two periods (June, 2014 and September, 2014). The chemical elements were determined using Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry (DPASV) Technique, and the accuracy of this method was confirmed by analysis of a certified reference material of estuarine sediment (NIST 1646). The sulfide was quantified employing potentiometry with selective electrode. Additionally, humidity, organic matter, pH and redox potential were also determined in all the samples.

The bioavailability evaluation of the metals was estimated by relationship between the concentrations of AVS and SEM, considering a significant toxicity when (SEM)/(AVS) is higher than 1 [2]. The concentrations of AVS and SEM in the seven stations studied on the two periods varied of 0.34–0.57 and 0.93–1.31 $\mu\text{mol g}^{-1}$ dry weight, respectively. However, for the rainy season (June, 2014) the results demonstrated a critical condition of toxicity of the sediments (bioavailability > 1) in six of the seven sampled stations. In the other period (September, 2014) the bioavailability was lower than 1 for all the samples collected in the seven stations. Additionally, the individual values of the concentrations of all elements were compared with the parameters PEL (probable effects level) and TEL (threshold effects level), which were established by EPA for characterization of ecological risk [3]. This evaluation demonstrated that all the metals have concentrations lower than the PEL and only zinc and lead in the some stations have contents higher than the TEL. The bioavailability evaluation and the concentrations found for the five elements in the sediments samples analyzed demonstrated that the ecosystem studied does not present an environmental risk.

Referencias

- [1] DiTORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J. *et al.* (1990). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 1487 – 1502.
- [2] FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J.R.; MOZETTO, A.A.; FADINI, P.S. (2011) Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. *Química Nova*, 34,, 1618 – 1628.
- [3] DiTORO, D.M.; MAHONY, J.D.; ALLEN, H.E.; FU, G.; BOOTHMAN, W. (1991) Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment. *United States Environmental Protection Agency Office of Water (USEPA): EPA – 821/R–91–100.*

Aplicación de diseño experimental al desarrollo de formulaciones líquidas de Praziquantel

Carrau, L. *; Stürtz, N. G.; Castellano, P.M.

Planta Piloto de Producción de Medicamentos - Centro Integral del Medicamento - Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas - Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531 (S2002LRK) Rosario, Santa Fe, Argentina.

*e-mail: lcarrau@fbioyf.unr.edu.ar

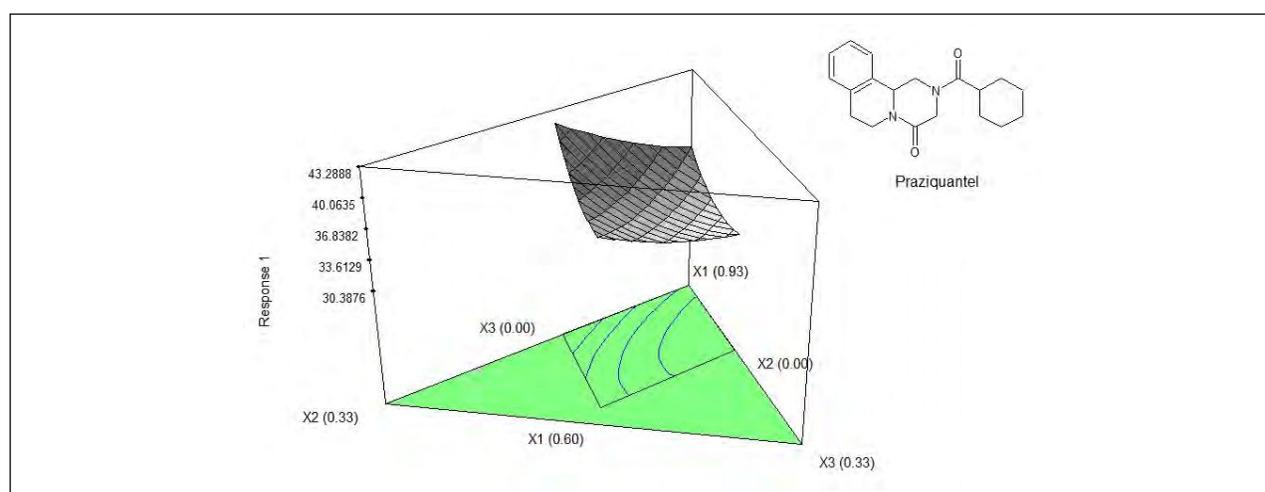
Las infecciones parasitarias afectan a los seres humanos e inducen a otras complicaciones tales como trastornos gastrointestinales e incluso potencialmente la muerte. Praziquantel (PZQ) es el principio activo utilizado para el tratamiento de las infecciones por *Taenia saginata*, *T. solium*, *Hymenolepis nana* y *Diphyllobothrium latum*. [1] No se han desarrollado muchos medicamentos genéricos en el país y no existen presentaciones líquidas. El objetivo de este trabajo es identificar los solventes adecuados para el desarrollo de una formulación líquida de PZQ y optimizar su composición.

Se realizaron ensayos basados en ocho excipientes: PEG-400, propilenglicol, sorbitol, glicerina, ácido clorhídrico 0,1 N, ácido clorhídrico 1 N, solución etanólica de ácido clorhídrico y dimetilsulfóxido. A partir de los resultados obtenidos se construyó un diseño experimental de mezcla D-Optimal empleando el programa comercial Design-Expert V. 6.0.10. [2] Los factores seleccionados fueron: Propilenglicol, solución etanólica de ácido clorhídrico, dimetilsulfóxido y agua conservada (agua con los conservantes: metilparabeno 0,07 % y propilparabeno 0,03 %). La respuesta evaluada fue concentración de PZQ en solución. Se usaron las siguientes restricciones en los factores: Propilenglicol (0,6-0,9), solución etanólica de ácido clorhídrico (0-0,15), dimetilsulfóxido (0-0,15), agua conservada (0-0,1) y suma de los cuatro solventes igual a 1. A cada mezcla se agregó 1 g de PZQ y se llevó a un agitador orbital (90 h, 220 rpm, 37 °C). Se cuantificó la cantidad de PZQ disuelto por HPLC.

Las condiciones óptimas para la disolución de PZQ fueron: Propilenglicol, 0,9; solución etanólica de HCl, 0,03; agua conservada, 0,07. En estas condiciones se obtuvo una concentración de PZQ de 33,9 mg/ml con una deseabilidad de 0,747. Los resultados se verificaron experimentalmente. Podemos concluir que el diseño empleado fue una poderosa herramienta para lograr un incremento en la solubilidad de PZQ.

Referencias

- [1] Organización Mundial de la Salud. Modelo OMS de información sobre prescripción de medicamentos: Medicamentos utilizados en las enfermedades parasitarias. 2ª Edición. 1996, OMS.
- [2] Peerapattana, J; Ngamsupsiri, T.; Cheucharoenvasuchai, N.; Saikaew, C. (2015) International Journal of Pharmaceutics, 484, 1–7.



Estudio de compuestos orgánicos persistentes en sedimentos del Estuario de Bahía Blanca

Tombesi, N^{1*}; Pozo, K^{2, 3, 4}; Alvarez, M¹; Pribylova, P²; Audy, O²; Klanova, J²

1. Departamento de Química / INQUISUR (Instituto de Química del Sur). Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, B8000CP Bahía Blanca, Argentina.
2. RECETOX Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Masaryk University, Kamenice 3/126, 625 00 Brno, Czech Republic.
3. Facultad de Ciencias, Universidad Católica Santísima Concepción, Alonso de Ribera 2850, P.C. 407 01 29 Concepción, Chile.
4. Department of Physical, Earth and Environmental Sciences, University of Siena, Via Mattioli 4, 53100 Siena, Italy.

*e-mail: norma.tombesi@uns.edu.ar

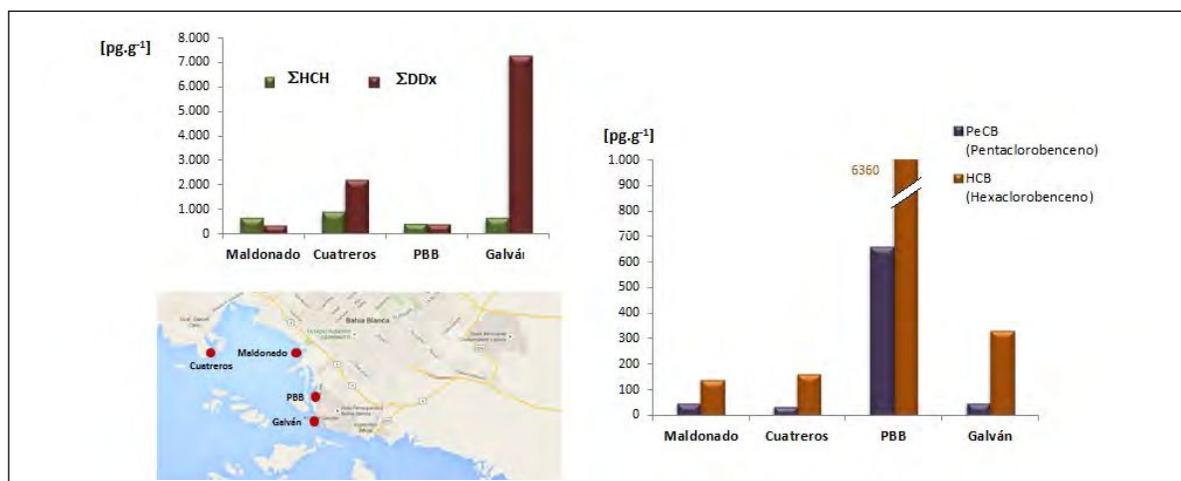
El estudio de los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) en ambientes marinos y costeros, - especialmente en los sistemas estuarinos - es de gran importancia ya que son áreas biológicamente productivas que reciben considerables entradas de contaminantes procedentes de fuentes terrestres a través de la escorrentía fluvial y el vertido de alcantarillados. El Estuario de Bahía Blanca constituye un ecosistema único en el mundo por sus características físicas, geográficas y biológicas. En particular se estudiaron los siguientes organoclorados: Hexaclorociclohexanos (α -HCH, β -HCH, γ -HCH y δ -HCH), DDx (p,p'- y o,p'- DDT, DDE, y DDD), hexaclorobenceno (HCB), y pentaclorobenceno (PeCB); todos incluidos en la lista de contaminantes prioritarios de la Convención de Estocolmo [1].

El análisis se efectuó sobre 4 muestras de sedimentos de la zona intermareal del veril norte del estuario (el más intervenido), previamente secadas al aire por 72 h y tamizadas (<63 μ m). La extracción se realizó mediante un sistema Soxhlet con diclorometano y posterior purificación del extracto en columna de gel de sílice. Finalmente el análisis se efectuó por GC-EM (Cromatografía Gases asociada a Espectrometría de Masas).

La contribución total de los HCH varió desde 410 a 876 pg.g⁻¹, y la de los isómeros de los DDx varió entre 324 y 7290 pg.g⁻¹, observándose que sólo o,p'-DDE se encontró por debajo del Límite de Detección (< 1,8 pg.g⁻¹) y en una sola de las muestras. Por su parte las concentraciones halladas de PeCB y HCB variaron desde 35,0 a 658 pg.g⁻¹, y 145 a 6360 pg.g⁻¹ respectivamente, coincidiendo los valores máximos a un mismo sitio de muestreo (próximo a descargas provenientes de la zona industrial). Si bien actualmente está prohibido el uso de todos los organoclorados estudiados, los resultados muestran que estas sustancias se encuentran aún en el ambiente, demostrando así la necesidad de efectuar monitoreos periódicos de los mismos.

Referencias

- [1] Stockholm Convention 2011. <http://chm.pops.int/>



Evaluation of antioxidant capacity using automatic flow methods

Magalhães, LM; Ramos, II; Barreiros, L; Reis, S; Segundo, MA*

UCIBIO, REQUIMTE, Departamento de Ciências Químicas, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Rua de Jorge Viterbo Ferreira, 228, 4050-313 Porto, Portugal

*e-mail: msegundo@ff.up.pt

The formation of reactive oxygen species (ROS) and reactive nitrogen species (RNS) has been clearly implicated in the pathogenesis of several human diseases such as atherosclerosis, diabetes mellitus, chronic inflammation, neurodegenerative disorders and certain types of cancer [1]. Considering the protective effects of antioxidants against the deleterious oxidative induced reactions involved in these pathologies, interest in antioxidant research has become a topic of increasing attention in the last few years. The existence of simple, convenient, and reliable *in vitro* analytical methodologies for the fast determination of antioxidant capacity of pure compounds or in complex matrices is essential to this research field. In this context, flow injection techniques are an excellent tool to automate these analyses as they provide strict control of reaction conditions [2, 3].

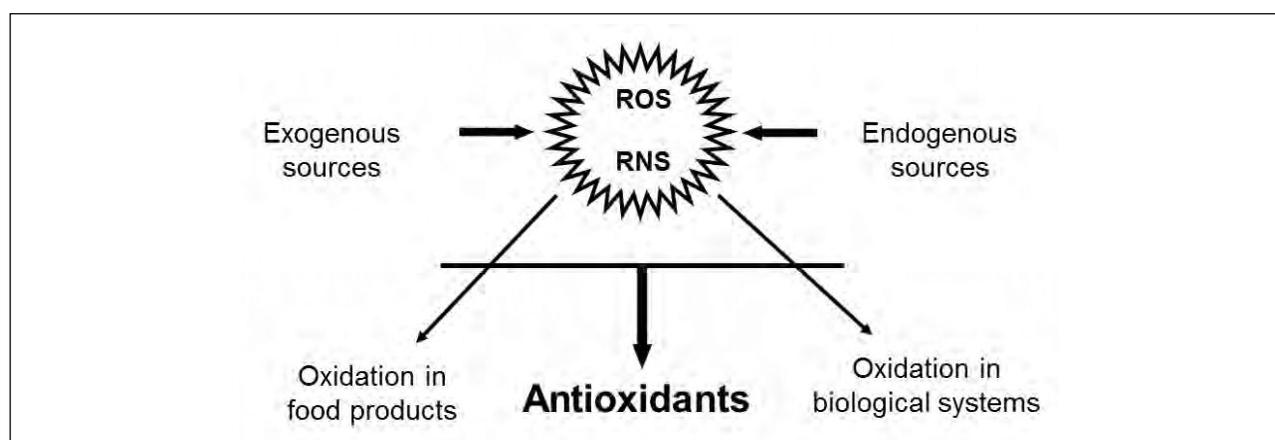
In the present communication, the state of the art about automatic flow-based methods for antioxidant assessment will be addressed. Special emphasis will be given to the specific features of existing flow injection based systems for determination of total antioxidant capacity and scavenging capacity against biologically relevant ROS and RNS, such as superoxide anion radical, hydroxyl radical, peroxy radical, hypochlorite anion, peroxy nitrite anion and nitric oxide radical. Among the benefits of using flow based schemes, the following aspects will be emphasized: (i) combination of kinetic information obtained by flow injection analysis with mathematical modelling to predict endpoint results; (ii) manipulation of reagents concentration coupled to strict control of reaction kinetics, allowing analysis time <1min; (iii) real time assessment using two methods based on different chemistries; (iv) establishment of reaction conditions closer to those found *in vivo* concerning the generation of reactive species. Hence, several features will be compared, including the analytical figures of merit, the application to real samples and the chemistry behind the assays.

References

- [1] Halliwell, B; Gutteridge, JMC. *Free radicals in biology and medicine*. 2007, 4th ed., Oxford University Press, Oxford.
- [2] Magalhães, LM; Santos, F; Segundo, MA; Reis, S; Lima, JLFC (2009). *Talanta*, 77, 1559.
- [3] Magalhães, LM; Lucio, M; Segundo, MA; Reis, S; Lima, JLFC (2009). *Talanta*, 78, 1219.

Acknowledgements

I.I. Ramos, L. Barreiros and L. M. Magalhães thank FCT (Fundação para a Ciência e a Tecnologia) and POPH (Prog. Operacional Potencial Humano) for grants SFRH/BD/97540/2013, SFRH/BPD/89668/2012, and SFRH/BPD/101722/2014. Authors also acknowledge financial support from the European Union (FEDER funds through COMPETE) and National Funds (FCT) through project UID/Multi/04378/2013. Part of this work was performed under the scope of project 2013-015-1-500 from IUPAC.



Análisis de residuos de plaguicidas en miel de abejas como indicadores de la contaminación ambiental

León Gallón, L. M.; Marioli, J. M.; Moressi, M. B.; D'ramo, F.*

Universidad Nacional de Río Cuarto, ruta nac. 36 - km. 601 / río iv - Córdoba – Argentina

*e-mail: lmarcelalgallon@gmail.com

Introducción

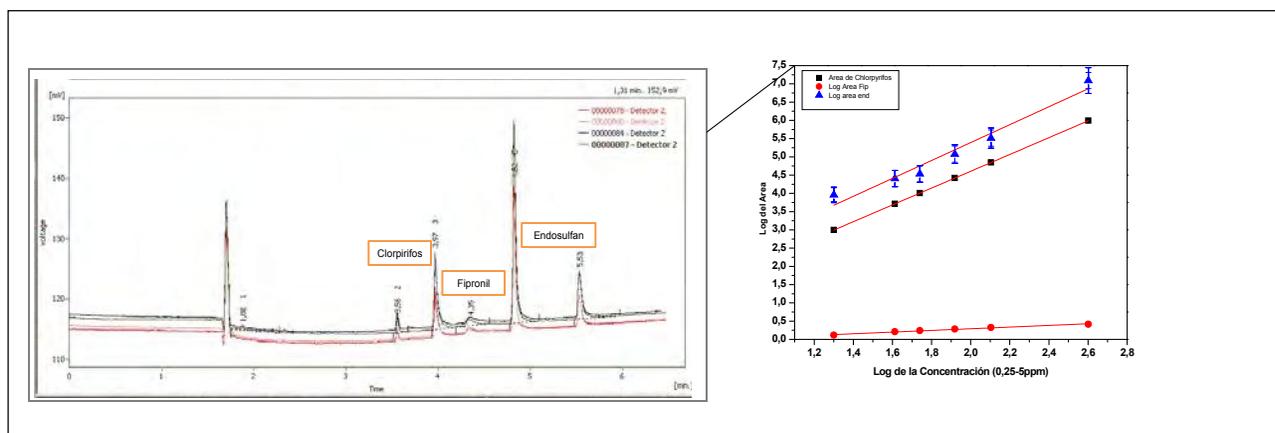
La Abeja y sus productos como indicadores de la contaminación ambiental despertaron un interés a lo largo de las últimas décadas. Gracias a sus atributos, las abejas presentan diversas ventajas para la evaluación de la calidad del ambiente, ya que durante su pecoreo las abejas se ponen en contacto con el aire, agua, suelo. La acumulación de residuos de contaminantes en el ambiente también se ha puesto de manifiesto desde hace años y la incidencia de éstos en los ecosistemas supone un riesgo que es necesario conocer, particularmente el de las abejas, ya que esta especie nos proporciona un 90% de los alimentos que consumimos. Sin embargo, esta actividad ha sido reducida alarmantemente en los últimos años. Así, el análisis de residuos de plaguicidas y medicamentos de uso agrícola y apícola en productos de la colmena podrían ser de utilidad en la estimación del grado de contaminación del medioambiente.

Resultados

Un método analítico para la determinación simultánea de 3 plaguicidas en muestras de miel es estudiado por GC-FID. La determinación cromatográfica se optimizó utilizando patrones de una mezcla de compuestos clorpirifos, fipronil y endosulfan en metanol (0.5-5.0 ppm). El método desarrollado, en el que la extracción y la purificación se llevan a cabo de forma simultánea, permite la identificación y determinación de residuos de los analitos elegidos a unos niveles por debajo de los límites establecidos por la legislación vigente en Argentina.

Referencias

[1] Albero Romano, M. B. (2009). “Determinación de residuos de contaminantes orgánicos en miel y zumos” (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).



Otimização da Síntese de Biodiesel de Óleo de Sementes de Graviola

Duarte, E.S.A; Diniz, P.H.G.D; Vêras, G.;

Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campus I, Campina Grande-PB, Brasil.

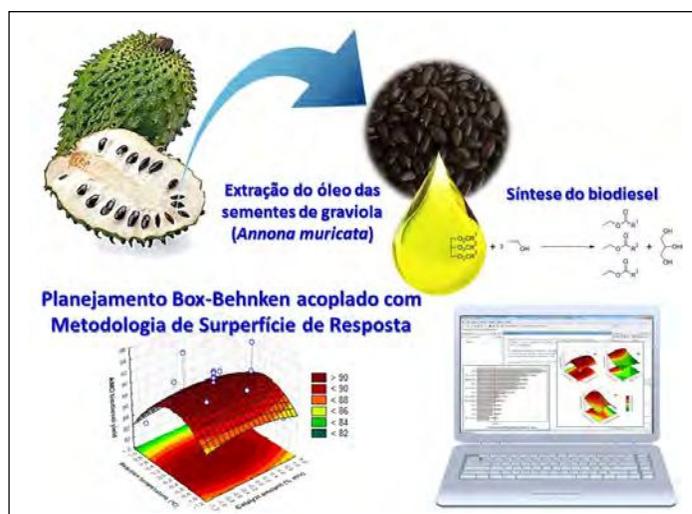
*e-mail: ellenvrf@gmail.com

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes de biomassa, principalmente óleos vegetais e gorduras animais. Dentre as diversas fontes de biomassa já disponíveis, os óleos vegetais respondem por mais de 80% da produção mundial de biodiesel e têm sido amplamente utilizados em programas de energia renovável devido às suas inúmeras vantagens intrínsecas. Eles podem ser aplicados na geração de energia descentralizada e servir para apoiar a agricultura familiar, a criação de melhores condições de vida em regiões pobres, reforçando as capacidades regionais e oferecendo alternativas para os problemas econômicos, sociais e ambientais. Neste sentido, o Brasil destaca-se por sua enorme biodiversidade, sendo o segundo maior produtor mundial de biodiesel. Vários estudos têm sido realizados sobre fontes alternativas para produção de biodiesel a partir dos óleos de pinhão manso, dendê, coco, canola, girassol, colza, mamona, amendoim, soja, algodão, castanha do Pará, babaçu, tucumã, inajá, macaúba, licuri e buriti [1-3].

Como matéria-prima alternativa para a síntese de biodiesel destaca-se o óleo extraído das sementes de graviola (*Annona muricata* L.), em virtude do seu potencial produtivo no semiárido nordestino favorecida pelas características edafoclimáticas e não ser proveniente de fontes comestíveis. Neste trabalho pioneiro, a reação de transesterificação do óleo das sementes de graviola por rota etílica catalisada por hidróxido de potássio foi otimizada em termos do rendimento de biodiesel realizando um Planejamento Fatorial 2^3 completo, acoplado com Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Experimentalmente, o mais alto rendimento (99,8%) foi obtido usando uma porcentagem de catalisador de 0,1% m/v, 35 °C de temperatura e razão molar óleo/álcool de 1:5. O biodiesel obtido nestas condições apresenta vantagens intrínsecas, porque o óleo das sementes de graviola não é empregado para o consumo humano e não possui aplicações comerciais mais favoráveis. Além disso, este novo biodiesel agrega valor ao descarte das indústrias de polpa de frutas, aumenta as capacidades regionais e também está de acordo com os princípios da Química Verde, uma vez que atende à crescente demanda e às novas tendências do mercado de exportação de biocombustíveis, principalmente a União Europeia.

Referencias

- [1] Bergmann, J.C. (2013). *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 21, 411–420.
- [2] Costa, L.B. (2013). *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 27, 407–412.
- [3] Reyes-Trejo, D. (2014). *Industrial Crops and Products*, 52, 400–404.



Aplicación de Diseño de Experimentos en Industria Farmacéutica: Alquilación de un macrólido en el Carbono 40.

Boz, J.M. ^{*1}; Leyes, F.N. ¹; Carnavale G. A. ¹, Aibar, E. N. ¹, Nicoletti, D. ¹; Boschetti, C.E. ²;
Bortolatto, S.A. ²; Knobel, G. ²

1. Synthron Argentina S.A., Departamento de Investigación y Desarrollo. Ruta 11, km 325, San Lorenzo, Santa Fe, Argentina.
2. Área Tecnología Química, Universidad Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas - Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531 (S2002LRK) Rosario, Santa Fe, Argentina.

*e-mail: juan.boz@synthron.com

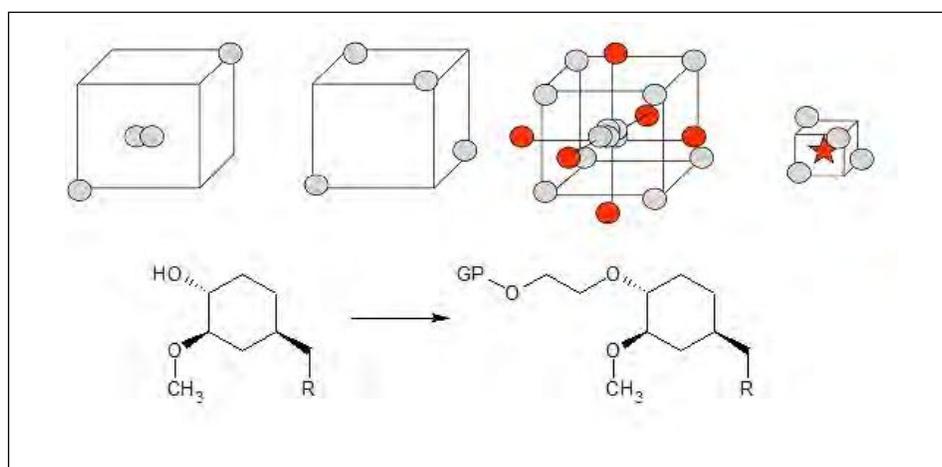
Durante el proceso de producción de un principio activo, se detectaron problemas en uno de sus pasos clave de síntesis. Por lo tanto se decide utilizar Diseño de Experimentos. Una herramienta que sustenta cambios y mejoras con un mínimo de experimentos. En este trabajo se pretende encontrar factores significativos para su posterior optimización, validación y escalado. Se parte de información preexistente lo cual facilitó la exploración previa al screening.[1] El estudio se hace sobre la reacción de alquilación de un macrólido en la posición 40-O utilizando como agente alquilante un grupo protector (GP). [2]

En la fase de screening se aplicó un diseño factorial completo con tres factores (temperatura, solvente y cantidad de solvente, (niveles = 2) ^{factores = 3}) con dos puntos centrales. En la fase de optimización se aplicó un diseño central compuesto con dos factores, temperatura y cantidad de solvente. Las respuestas estudiadas fueron cantidad de producto y cantidad de impurezas. Los experimentos se realizaron en viales cónicos con agitación magnética, se tomaron muestras cada una hora y se analizaron por cromatografía líquida. La validación de las condiciones óptimas para la reacción se realizó en un reactor de 3 litros por duplicado. [3]

Las conclusiones que se obtuvieron fueron que de los 3 factores estudiados en la fase de screening dos de ellos fueron significativos: temperatura y cantidad de solvente. Luego de la optimización se encontraron mejores condiciones de reacción, teniendo en cuenta la respuesta comparable al estándar pero con menor contenido de impurezas y una mezcla de reacción homogénea. Posteriormente se validó a escala media obteniendo resultados promisorios para poder escalarlos.

Referencias

- [1] US 5,665,772, application WO 94/09010 (Sandoz Ltd.); US 6,440,990 (Novartis)
- [2] US 2003/0125800
- [3] Moenius, Th.; Voges, R.; Mahnke, M; Burtscher, P.; Metz, Y.; Guenat, Ch. (1999) Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 42, 29-41



Separación de compuestos quirales por cromatografía de gases. Determinación de constantes de asociación enantiómero-selector quiral empleando columnas capilares

Menestrina, F. *; OsorioGrisales, J.; Castells, C.

LIDMA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. 47 y 115 s/n, C.P 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina

*e-mail: menestrinafiorella@quimica.unlp.edu.ar

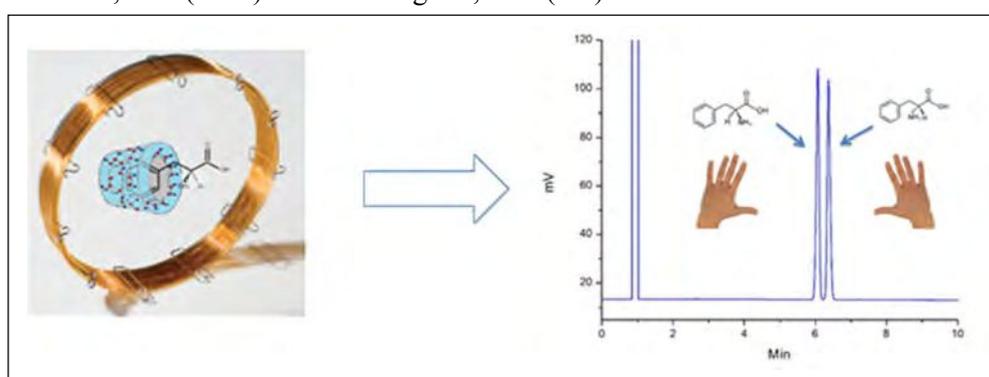
El reconocimiento enantioselectivo entre un selector quiral y un enantiómero es la base para lograr su separación y, desde el punto de vista analítico, para realizar eficientemente el análisis de la pureza enantiomérica de compuestos quirales en muestras reales. Más aún, dado que usualmente el compuesto activo está presente en porcentajes mayores al 99% frente a menos de un 1% de su isómero óptico, la elección del selector quiral deberá realizarse para asegurar un factor de enantioselectividad alto que permita la detección del enantiómero en concentración de trazas adyacente a la señal correspondiente al enantiómero mayoritario. El objetivo de este trabajo es demostrar que pueden determinarse constantes de asociación entre selectores quirales y enantiómeros volátiles por cromatografía de gases empleando columnas capilares de manera sencilla.

Se construyeron columnas capilares quirales mediante el depósito uniforme de distintas soluciones del derivado octakis(6-O-*tert*-butildimetilsilil-2,3-di-O-acetil)- γ -ciclodextrina en 14% cianopropilfenilmetilpolisiloxano (OV-1701) en el interior de capilares de sílice fundida de 250 μ m de diámetro interno empleando una técnica estática a alta temperatura. Se prepararon columnas capilares conteniendo 0%, 9,55%, 18,04% y 26,8% del selector quiral en el polímero, el cual fue posteriormente entrecruzado. Se evaluaron las características cromatográficas de las columnas fabricadas empleando un soluto testigo. La capacidad de enantio-reconocimiento hacia derivados trifluoroacetilados de aminoácidos fue determinada a distintas temperaturas. También se determinó la densidad de las fases estacionarias en un rango de temperatura entre 50°C y 140°C para calcular con precisión la relación de fases correspondiente a cada columna y todas las temperaturas, dato necesario para estimar las constantes de asociación selector-enantiómero.

En síntesis, se ha propuesto un método sencillo y confiable de determinación de constantes de asociación enantiomérica empleando columnas capilares, sin el uso de ninguna hipótesis *ad-hoc*, con lo que pueden estimarse estas constantes de asociación con excelente precisión [1]. Este resultado, junto al método de construcción de columnas capilares [2], coloca a la cromatografía gaseosa capilar no solo como una metodología analítica establecida sino también como una técnica sencilla para determinar propiedades fisicoquímicas relevantes al proceso enantio-separativo [3].

Referencias

- [1] Lebed, P., Keunchkarian, S., Osorio Grisales, J., Castells, C.B., (2014) *J. Chromatogr. A*, 1324 198–206.
- [2] Pérez Parajon, J.M., González, F.R. (2005): “Técnica de recubrimiento interior de tubos capilares flexibles y su sistema de aplicación para la fabricación de columnas cromatográficas u otros.” *ES 2* 230 967A1.
- [3] González, F.R. (2004) *J. Chromatogr. A*, 1037(1-2):233-253.



Evaluación de la distribución, fuente y el riesgo ecológico de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos del río Capivara, Brasil.

Santos, I.F. dos^{1}; Dominguez, C.²; Bayona, J.M.²; Ferreira, S.L.C³.*

1. Universidade Estadual de Feira de Santana, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Av. Transnordestina s/n, 44036-900 FS, BA, Brasil.
2. Environmental Chemistry Department, IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18, 08034 Barcelona, Spain..
3. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Universitário Ondina, 40170-290 SSA, BA, Brasil

*e-mail: ivanicefs@gmail.com

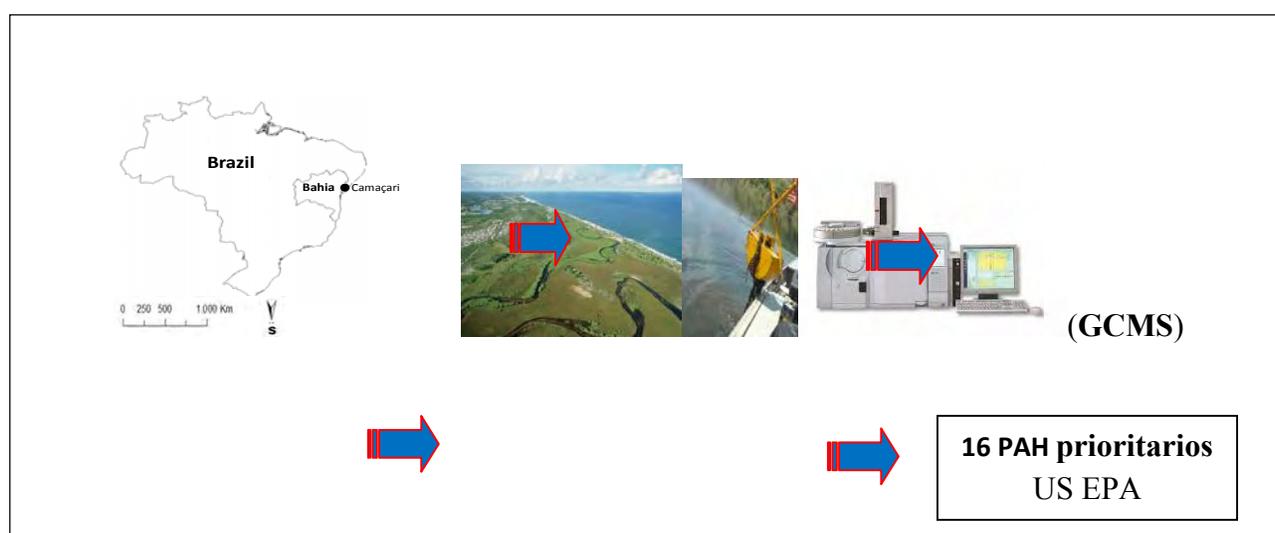
La ocurrencia, la fuente y el riesgo ecológico de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) considerados prioritarios por la United States Environmental Protection Agency (US EPA) fueron investigadas en sedimentos del río Capivara. El río se encuentra en Camaçari, Bahía. Ciudad que alberga el complejo industrial más grande del estado con las industrias química y petroquímica. Consta de una superficie de aproximadamente el 43 km y está alojado dentro de un área protegida - APA del Río Capivara que comprende una superficie de 1.800 ha [1].

Un total de 12 muestras fueron colectadas en noviembre de 2014, durante la estación seca. Y fueron liofilizado y tamizadas en tamiz de aluminio (100 micras). Entonces, éstos se almacenan en recipientes de aluminio y se mantuvieron en refrigeración a 0 ° C. El procedimiento de extracción se realizó por la adaptación del método 8100 de la US EPA y de las muestras analizadas por CGMS [2].

Se determinaron 23 PAH en muestras de los sedimentos. La variación de la concentración total de PAH fue de 0.260-2.10 µg/g. El estudio de la relación molecular en gran parte se indica la contaminación de origen pirolítico debido a los procesos de combustión de madera y productos de petróleo refinado. El potencial de riesgo ecológico se verificó considerando las directrices de calidad de sedimentos del Canadian Sediment Quality Guidelines. Se observó que todas las concentraciones individuales PAH están abajo de la ERM. La concentración $\Sigma_{23} \text{HPA}$ (2.10 µg g⁻¹) eran también por debajo del total de ERM (44.8 µg g⁻¹) y abajo del total de ERL (4.02 µg g⁻¹). El sinergismo entre los PAH se evaluó mediante los índices de calidad [3]. Y mostró que el riesgo asociado con la contaminación simultánea del total PAH variado de baja hasta moderado para los diferentes muestras de sedimentos del río Capivara.

Referencias

- [1] APA do Rio Capivara. Decreto Estadual nº 2219. 14 de junio de 1993. Disponible en: <http://www.meioambiente.ba.gov.br/conteudo.aspx?s=APARIOCA&p=APAAPA>. Acezo en febrero de 2013.
- [2] Dominguez, C. et al. (2010). Arch Environ Contam Toxicol., 59, 49–61.
- [3] Cardellicchio, N. et al. (2007). Marine Pollution Bulletin 55, 451–458.



Validación de un método analítico indicador de estabilidad mediante HPLC-DAD para la cuantificación de rivastigmina

Miranda Tassara, A.; Mennickent Cid, S.*; Gómez Gaete, C.

Departamento de Farmacia, Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción, Chile

*e-mail: smennick@udec.cl

La Rivastigmina es un fármaco utilizado para el Alzheimer el cual químicamente corresponde a una base débil derivada del carbamato [1]. Las formulaciones existentes de este activo presentan gran incidencia de efectos adversos gastrointestinales y por el hecho de ser de administración diaria se corre el riesgo de obtener baja adherencia farmacoterapéutica, por lo que una formulación de liberación prolongada podría solucionar estos inconvenientes [2,3]. Por ello se planteó como objetivo de este trabajo validar una metodología analítica indicadora de estabilidad para Rivastigmina, la cual pueda ser utilizada para el desarrollo futuro de una nueva formulación farmacéutica.

Se utilizó estándar de Rivastigmina (Molekula, 98,21% de pureza). Se trabajó con un cromatógrafo de líquidos equipado con detector DAD, utilizando una fase móvil compuesta por acetonitrilo y agua (TEA 10 mM, pH 5,15 con ácido acético) proporción 25/75 a flujo 0,8 mL/min y temperatura de horno de 50 °C, trabajando con una columna Kromasil Eternity-2,5-C18 en modo isocrático. El volumen de inyección fue de 20 μ L y la detección se realizó a dos longitudes de onda (275 nm y 210 nm). Se validaron los siguientes parámetros: linealidad, rango, precisión, exactitud, límites y selectividad. La metodología resultó ser lineal en el intervalo 0,4 a 30 μ g/mL con un coeficiente de correlación 0,9995. La precisión inter-ensayo expresada como desviación estándar relativa (RSD) estuvo entre 1,16% y 1,62 % (n=9) mientras que la precisión intra-ensayo varió entre 0,06% y 1,41% (n=3). La exactitud se evaluó mediante el método de adición estándar obteniéndose una exactitud cercana al 100%. El LOD obtenido fue 0,0039 μ g/mL y el LOQ 0,012 μ g/mL (n=3). Se ensayó selectividad frente a los productos de degradación forzada bajo hidrólisis ácida, alcalina, oxidación, calor y luz, obteniéndose una adecuada resolución entre los picos.

La metodología analítica cumple con ser lineal, precisa, exacta y selectiva, pudiendo aplicarse satisfactoriamente al análisis rutinario de rivastigmina para el desarrollo de una forma farmacéutica de liberación prolongada.

Referencias

- [1] Mc Evoy, G. *AHFS Drug Information*. 2009, American Society of Health- System Pharmacists.
- [2] Darreh-Shori, T., Jelic, V. (2010). *Expert Opinion on Drug Safety*, 9 , 167-176.

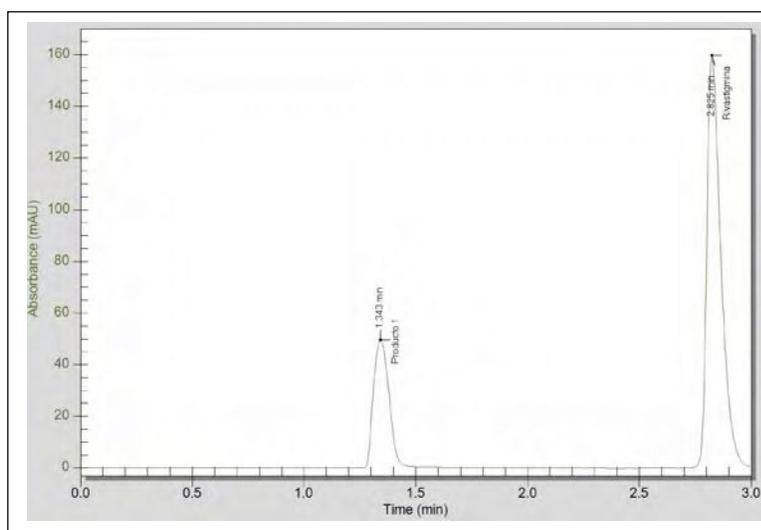


Figura: Cromatograma obtenido del análisis de rivastigmina base sometida a degradación por hidrólisis alcalina con NaOH 0,1 N



Índice Alfabético de Autores

A

Acebal, C.	241; 277; 293	Araújo, M. C. U.	88; 101; 123; 22; 323; 164; 216; 221; 222; 223; 224; 234; 43
Achad, M.	124; 368	Araujo, R. G. O.	79; 80; 83
Acosta, G.	128; 132; 25	Arcos Martínez, M. J.	158
Acosta, M.	126; 51	Arévalo, F. J.	171; 172; 191; 33
Acquaviva, A.	288; 296	Arias, M. J.	300; 205
Aguiar, B. M.	239	Arriaga, E.	3
Aguiar, M.	313	Arroquy, J. I.	261
Aguilar, M. F.	354	Aspromonte, J. A.	295
Aguirre Zaquinaula, I. R.	363	Assis Felix, C. S.	59
Aguirre, M del C	194; 196	Asturias Arribas, L.	158
Aibar, E. N.	393	Attorresi, C.	300
Alberione, E.	270	Audy, O.	389
Albertengo, L.	94; 212	Auguie, B.	374
Alcaráz, M. R.	95	Augusto, M.	97
Alconada, T.	270	Avato, M. A.	205
Alesso, M.	144	Avecilla, F.	118
Allegrini, F.	45	Avena, M.	325; 58; 282
Allo, M.	280	Avendaño, M.	330
Almeida Jr, P.L.	323	Ávila, D. V. L.	80; 83
Almeida, C.	70; 317	Azcárate, F.	335
Almeida, L. F.	88	Azcarate, S. M.	350; 315; 204; 221; 228; 230; 251
Almeida, V. E.	145; 222		
Almiron, F.	67	B	
Alonso Lemus, I. L.	173	Babay, P.	378; 264
Altamirano, J. C.	355; 153; 358; 327; 332; 275	Bajoub, A.	364; 369
Altcheh, J.	265	Balverdi de Abreu, M.	245
Althaus, R.	114; 178	Balverdi, C.	345; 346; 111
Álvarez Igarzabal, C.	379	Balverdi, P.	345; 346; 111; 112
Alvarez, A.	175	Barbosa, M. F.	234
Alvarez, M.	389; 310; 331; 240	Baroni, V.	34
Álvarez, M. B	149; 314	Barreiros, L.	382; 390; 58; 282
Alvarez, S.	310	Barreto, J. A.	334
Alves Barreto, J.	321	Barreto, I. S.	88; 101; 22
Alves Meira, L.	321; 60	Barros, S. R. R. C.	250
Alves, J. P. H.	80	Basan, C.	131
Amorim, F. A. C.	119	Battaglini, F.	110; 157; 160; 177; 37; 38
Amorim, J. M.	286	Bavio, M.	99; 110
Andrade, H. M. C.	59	Bayona, J. M.	395
Andrade, M. C.	384	Bazanella, D. N.	87
Andrade, R. A. N.	323	Beccaria, A.	242; 243
Andrade, S. I. E.	88; 101; 22	Beldoménico, H.	113; 287; 48
Ansón-Casaos, M.	186	Beltrán Palacios, C.	157
Ansón-Casos, A.	167; 183; 187	Benavente, F.	54
Antoniolli, A.	267	Benito, V. D.	386
Arancibia, J	231; 233	Bercoff, P.	190
Aranda, P.	318	Bergold, A. M.	146
Arata, J. E.	371		
Araújo Gomes, A.	182		

Berli, F. J.	278	Cabezón, M.	235
Bernardis, A. C.	213	Caldas, J. C.	319
Berneri, M. J.	292	Calvo, N. L.	203
Bernhard Lendl	95	Cámara, M. S.	63; 232
Bertolino, F.	381; 181; 192	Camargo, A. B.	358; 377; 327; 332; 273; 275
Berton, P.	332	Camiña, J. M.	14; 353; 115; 118; 305; 315; 204; 221; 224; 227; 228; 230; 251
Bezerra, M. A.	100	Campo Dall` Orto, V.	155
Bianco, M. V.	288	Campos, N. S.	245
Blackhall, M.	182	Canales, M. R.	301
Bochen, A.	32	Canizo, B.	106
Boeris, V.	231	Cantarelli, M. A.	204; 228
Boeykens, S. P.	352; 133	Cañas, A.	299
Bogo, H.	91; 110	Carabajal, M.	233
Boido, E.	67	Caracciolo, N.	133
Boiteux, J. J.	276	Carballo, R.	66; 307; 179
Bollo, S.	31	Carnavale, G. A.	393
Bonacina, M. S.	343	Caroprese, M. E.	228
Bonelli, P.	324	Carranza, M. E.	78
Bonini, A.	67	Carraro, M.	347
Borges, A. R.	79; 84; 85; 86; 87	Carrasco Pancorbo, A.	364; 369
Borille, B. T.	254	Carrau, L.	388
Boron, I.	177	Carrea, J. M.	257
Borsarelli, C. D.	166	Carrera, S.	98; 360
Bortolato, S. A.	343; 125; 393; 41	Carrizo, D.	335
Boschetti, C. E.	125; 335; 393	Carrone, G.	89
Bosco Ackerman, B.	264	Casín, N.	131
Boscolo, O.	280	Castañeda, R.	193
Bottini, R.	309; 267; 278	Castellano, P. M.	388; 208; 209
Boudreau, D.	65	Castellanos, D. M.	361
Boz, J. M.	393	Castells, C.	394; 68; 288; 289; 290; 291; 296; 297; 50
Bracamonte, A. G.	65	Castilho, R. O.	286
Braga, F. G.	286	Castro Grijalba, A.	106; 306; 219
Brambilla, E. C.	92	Cazati, T.	102
Brandão, G. C.	152; 252; 253	Cazzaniga, A. D.	365
Brandstetter, M.	95	Centurión, M. E.	123; 134; 149; 312; 43; 274; 53
Brasca, R.	269	Cerchietti, L.	76; 81
Brito, G. B.	147	Ceretti, H.	160
Brouard, D.	65	Cerutti, I.	53
Browne, T.	266	Cerutti, S.	25; 301; 302; 303; 265; 284; 55
Brunetti, V.	165	Cesio, V.	322
Brusa, L.	113	Chacón, D.	379
Bruzzone, L.	127	Chain, C. Y.	374; 72
Burrieza Gallio, G. A.	349; 350	Chayle, L.	346; 117
Buschiazzo, D. E.	118	Chiodi Boudet, L.	195
C		Chocholouš, P.	277
Caamaño, A.	348	Chocron, M.	205
Caballero, G.	260		
Cabana Saavedra, L. C.	362		

Cienfuegos, C.	356	D'Angelo, J. A.	153
Cina, M.	353; 305; 315	Dantas, A. F.	326
Ciocco, N. F.	153	Dantas, H. V.	234
Cocco, M. D.	374	Dawidowski, L.	104; 368
Coelho, M. M.	286	Daza Millone, M.	374; 72
Cohen, M.	195	A.	
Colazo A., M. F.	115; 305	de Araújo Gomes,	217
Collazo, D.	294	A.	
Colunga Urbina, E.	173	de Araújo, D. G. R.	28
M.		De Cristófono, A.	341
Concellón, A.	339	De Faría, D.	361
Consiglio Diez, L.	333; 337	De Jesús, J. J.	48
Contin, M.	324	de la Fuente, V.	266
Contrafatti, G.	69	de Moraes Flores,	12
Córdoba Estevez, M.	371	E. M.	
Cornejo, L.	193	de Oliveira, S. C.	159
Correa, C.	229	de Souza Dias, F.	321; 328; 60
Correa, N. M.	161	De Vito, I.	318; 180; 192
Costa Ferreira, S. L.	59; 249	Del Vitto, L. A.	247
Costa, A. B.	226	Delfino, M. R.	304
Costa, D. J. E.	164	Delfino, M. R. (h)	366; 158
Costa, F. N.	147	Dellacassa, E.	67
Costa, G. B.	145; 255	Demonte, L.	287; 48
Costa, S. S. L.	80; 83	Di Anibal, C.	94; 212; 277
Crapiste, G.	266	Di Loreto, H.	297; 123; 134; 312; 169; 184; 53
Crivaro, A.	374; 72	Di Nezio, S.	53; 123; 134; 169; 184; 312
Cruz Gaona, R.	157	Di Tocco, A.	33
Cruz Junior, R. A.	59	Dias, F. de S.	320; 326; 334; 62
Cseh, S. B.	92	Díaz Nieto, C. H.	174; 238
Cuéllar, M.	34	Diniz, P. H. G. D.	145; 149; 392; 182; 248; 250; 255
Cuelle, D. S.	262	Docena, G.	374; 72
Cuello, N. I.	163	Dominguez, C.	354; 395
Cukierman, A.	324	Dominguez, M. A.	274
Culzoni, M. J.	8; 122; 217; 269; 49	Domini, C.	17; 310; 311; 323; 331; 240
Cunha, F. A. S.	103; 234	Dos Santos, A. M.	152; 319
Cunzolo, S. A.	271	P.	
Curcio, S.	102	dos Santos, F. P.	237
Custo, G.	76	dos Santos, G. O.	59
		Dos Santos, L. O.	152
D		dos Santos, V. S.	249
D'Amario, A.	267	dos Santos, W. N.	130; 319
D'Eramo, F.	391; 170; 220	L.	
Da Costa, J.M.	229	Drake, M. L.	92
Da Cruz, A.	142; 375	Duarte, Á. T.	85
da Silva, D.G.	328	Duarte, E. S. A.	392; 250; 255
da Silva, Daniel	130	Duran, F.	275
Levi França		Durán-Merás, I.	198
Dabas, P. C.	307	Dutto, S.	386
Dalfovo, M. C.	150		
Dalmaso, P. R.	163		
Damiani, P.	344; 235		
Daners, G.	67		

E

Echevarría, R. N.	290; 291
Eggly, G.M.	182
Eguilaz, M.	167; 168; 186; 39
Eimer, G. A.	163
Elero, H. M.	78
Emmer, A.	274
Epele, M.	259
Escandar, G. M.	20; 198; 202; 233
Escarpa, A.	10; 56
Escobedo, H.	69
Escudero, L.	106; 140
Espino, M. B.	316; 35; 276
Espinosa, M.	378; 264
Esquivel, H.	71
Esteves, P.	266
Estrabou, C.	330
Etchenique, R.	89
Etcheves, C.	258

F

Fagúndez, G.	67
Faillace, M.S	139
Fainstein, A.	374
Faraco, A. A. G.	286
Farenzena, S.	283
Farias, E. D.	165
Fariás, S. S.	336
Fariña, L.	67
Fechner, D. C.	375; 218; 246
Fenske, P.	331
Fernandes, C.	367
Fernandes, D. D. S.	123; 216; 43
Fernandes, R. N.	103
Fernández Band, B. S.	109; 24; 381; 323; 181; 224; 227; 241; 266; 277
Fernández, C. J.	314
Fernández, E. L.	92
Fernández, G.	181
Fernández, H.	169; 170; 171; 172; 173; 174; 191; 33; 238
Fernández, L.	11; 128; 132; 144; 29; 25; 317
Fernández, M.	99; 362; 316; 35; 276
Fernández-Gutiérrez, A.	364; 369
Ferrão, M. F.	146; 226; 229; 237; 254; 42
Ferrari, G.	359

Ferreira, D. T. S.	234
Ferreira, M. L. B.	103
Ferreira, S.	329
Ferreira, S. L. C.	130; 152; 28; 387; 395; 225; 285
Ferrero, M.	111
Ferreyra, N.	13; 167
Ferrúa N. H.	120
Fett, M. S.	254
Fiedler, S.	67
Figueirêdo, G. J. A.	385
Filippini, E.	330
Filippini, M.	107
Fiorentini, E. F.	219
Fiuza Jr., R. A.	59
Flor, S.	280; 281
Florida Addato, M. A.	376
Folguera, L.	210
Fontana, A. R.	309; 267
Fragoso, W. D.	215
Franca, C. A.	291
Franceschelli, J.	176
François, L. L.	79
Freire, R. L. M.	367
Fuentealba, L.	200
Fuentes, F.	134
Fuertes, V. C.	175
Fueyo, F.	134
Furlong, O.	360
Fusari, C.	273; 275
Fusari, C. M.	358

G

Gagliardi, L.	308; 295; 54
Gaiad, J.	244
Galvão, R. K. H.	216; 222; 234
Garay, F.	195
García Ovando, H.	171; 172
García Paoloni, M. S.	151
García, C. A. B.	80; 83
García, E. M.	261
García, T. A.	286
García-Bournissen, F.	265
García-Reiriz, A.	199
Garrido, M.	331; 161; 240
Garza Durán, E.	173
Garzón, C. J. E.	386
Gastaldi, M.	26
Gatica Hernández, I.	284
Gautier, E.	99

Gavilán Arriazu, E. M.	166	Guidici, V.	67
Gerpe, M.	195	Guinder, V.	386
Gheco, L.	26	Guiñez, M.	301; 304; 55
Gil, R. A.	115; 126; 131; 142; 70; 305; 317; 230; 251; 51	Gutiérrez, F. A.	187
Gilardoni, R. S.	37	Gutiérrez, A.	167; 168; 186; 188; 39
Gilio, G.	368	Gutiérrez, C.	156
Gilliard, B.	148	Gutierrez, F.	167; 183; 186
Giordana, I. S.	175	Gutierrez, F. A.	175; 36
Giordano, G.	365	Gutiérrez, M. I.	245
Giordano, P.	242; 243		
Giorgi, A.	373	H	
Girotti, S.	53		
Goicoechea, H.	95; 122; 21; 304; 63; 217; 221; 222; 225; 242; 44; 49	Hamer, M.	108
Gomes, A. A.	216; 221; 222; 223; 224	Hatamleh, N.	380
Gomes, P. R. B.	103	Heinzen, H.	322
Gómez Gaete, C.	396	Helfer, G. A.	226
Gomez, B. A.	361	Henestrosa, C.	132
Gómez, C.	196	Heredia, P.	98; 383
Gómez, D.	104; 368	Hermida, L. G.	371
Gomez, F. J. V.	35; 284; 56	Hernández, J.	186
Gómez, M.	359	Hernandez, S.	114; 178
Gomez, M. R.	276	Hernández-Ferrer, J.	167; 183; 187
Gómez, N.	210	Herrero Martínez, J. M.	9
Gómez, S.	345; 112	Hidalgo, M.	244
Gonzales, J.	138	Hoffmeyer, M. S.	386
González Fá, A. J.	312; 53	Hora, P. H. A.	385
Gonzalez Sintas, M. F.	76	Horstkotte, B.	15; 61
González, E.	270	Huala, J. M.	281
Gonzalez, G.	160	Hunt, A.	91; 110
González, G. A.	91; 110; 157; 37; 38	Hurtado-Fernández, E.	364; 369
González, M. C.	383	Hurtado-Sánchez, M. C.	198
Gonzalez, N.	293		
González, P.	70; 317	I	
González, R.	273; 275		
González, R. E.	358	Ibañez, F. J.	150
González, S.	143	Ibañez, G. A.	202; 236
Gonzalez-Dominguez, J. M.	167; 183; 186; 187; 36	Illiná, A.	173; 33
Goyechea, R.	142	Indaco, M.	313
Granero, A. M.	169; 174; 33	Indaco, M. M.	239
Grassi, D. A.	141; 148; 27; 69	Insausti, M.	323; 224; 227; 241
Grau Talevi, T.	149	Iñón, F. A.	141; 148; 27; 69
Grela, D.	294	Isaguirre, A.	25; 302
Grosselli, M.	70; 317	Iturri, L. A.	118
Grünhut, M.	109; 323; 227; 241		
Guaita, S. M.	92	J	
Guarino, M. E. P. A.	320; 62		
Guarinoni, G.	67	Jacksén, J.	274
		Jaumot, J.	199

Jesus, J. L. F.	86	Lima, J. L. F. C.	382
Jiménez Rebagliati, R.	104	Lima, M. B.	88; 101; 22; 164
Juan, A.	312	Lima, R. A. C.	323
Juan, N. A.	350	Lima, W. S.	103
Junges, O.	365	Limberger, R. P.	254
K			
Kamecki González, F.	307	Lipinski, V.	107
Kaplan, M.	132	Lista, A.	310; 311; 314
Kergaravat, S.	114; 178; 203; 258	Llamas, N.	310; 241; 293
Kessler, H.	32	Llorens, I.	318
Keunchkarian, S.	339; 290; 291	Locatelli, D. A.	358; 377; 332; 273; 275
Klanova, J.	389	Loewy, R.	313; 239
Knobel, G.	393; 335	Londonio, A.	77; 104; 107; 124; 23; 370; 336
Koch, E.	153	Lopes, W.	329
Kogan, M.	31	Lopez Abatte, C.	386
Korn, M. G. A.	147	Lopez Cazorla, A. C.	386
Krepper, G.	134; 184	López de Mishima, B	163; 166
Kristament, C.	95	.A.	
L			
Labrada Delgado, G.	157	López Ordieres, M.	313
J.		Lopez, A.	97; 383; 261
Lagier, C. M.	176	López, R. M.	245
Lana, N. B.	153	López, V.	259
Lancioni, C.	295	Lôpo, N. M. R.	206; 207
Lapierre, A.	302; 251	Lorenzetti, A.	311
Lapolla, S.	280	Lorenzo, A.	117
Lara, R. F.	228	Lovato, M.	243
Latini, L.	313; 239	Lozano, H.	380
Lazaro Martinez, J.	108	Lozano, V. A.	198
M.		Lubomirsky, E.	340
Leciñana, A.	76	Lucangioli, S.	324; 280; 281
Leconte, M. M.	365	Luco, J. M.	377
Ledesma, J.	125	Luconi, M.	29; 317
Leffer, V.	67	Lugo, T.	176
Leite, J. J.	384	Lyra, W. S.	103
Leiva, K.	200	M	
Lemos, V. A.	119; 320	Machado, I.	322
Lena, D. E.	121	Machado, L. O. R.	285
Lenardon, L.	146	Magalhães, L. M.	382; 390
León Gallón, L. M.	391	Magallanes, J.	359; 192; 205; 210
Lessard-Viger, M.	65	Maggio, R. M.	203; 258
Leyes, F. N.	393	Magni, D.	201
Liao, A.	71	Magni, F.	287; 48
Licarion, P.	217	Magnus, V. S.	226
Licursi, M.	210	Maia, M. S.	145; 250
Lima, A. J. D.	103	Maier, M. S.	361
Lima, A. M. S.	28	Majul Orihuela, M.	93
Lima, H. S.	103	E.	
		Mammana, S. B.	355; 327; 332
		Manca, S.G.	354
		Mangani, A. L.	245
		Mansilla, K.	356

Maratta Martínez, A.	120	Miranda, F. L. E. C.	206
Maratta, A.	97	Mirensky, N.	257
Marcelo, M. C. A.	229; 254; 42	Miscoria, S. A.	185
Marchevsky, E.	135; 377; 204; 213; 244; 246; 247	Mohtar, L.	75
Marchisio, M.	232	Molina, P. G.	16; 161; 170
Marchisio, P.	345; 346; 112; 116; 117	Monasterio, R.	364; 369
Marcipar, I.S.	176	Monerris, M. J.	170
Marcó P. L.	373	Monferran, M.	34
Marcovecchio, J.	240	Montemerlo, A. E.	189
Marin Barroso, E.	180	Montemurro, M.	217; 44
Mariño Repizo, L.	126; 303; 51	Montoya, J.	374
Marioli, J.	372	Montserrat, J.	160
Marioli, J. M.	391; 220	Monza, L.	313
Mariotti, K. C.	254; 42	Monzón, C.	366; 304
Marsili, N. R.	351	Mora, C.	200
Marson, M. E.	265	Mora, J.	71
Marte, F.	26	Morales Del Mastro, A.	104; 124; 368
Martín, A.	56	Morata, V.	309
Martínez Delfa, G.	376; 308	Morbidoni, H. R.	176
Martinez, A.	138	Moreira, C.	24
Martínez, A. M.	386	Moreira, P. N. T.	234
Martínez, G. C.	247	Moreno, D.	278
Martinez, J. L.	33	Moresi, A.	218; 246
Martínez, L.	70; 317; 55	Moressi, M. B.	391; 220
Martínez, L. D.	126; 272; 51	Morzan, E. M.	96; 21; 263
Martínez, M. T.	167; 183; 186; 187; 36	Moyano, J.	386
Martinez, N.	265	Moyano, M. F.	51
Martinis, E. M.	347; 121	Muchiutti, N.	67
Martino, D. M.	125; 166		
Massa, S. M.	213	N	
Mastrangelo, N.	26		
Mastrantonio, G. E.	292	Nacaratte, F.	136; 137
Mattea, F.	379	Nagel, O.	114
Mazza, S. M.	247	Nahuelhual, E.	386
Medawar-Aguilar, V.	24	Nascimento, R. A.	387
Medina, G.	338	Navarro, J. E.	354
Meira, L. A.	334	Navarro, M.	199
Melo, J. P.	248	Nazareno, M.	75; 261
Méndez, C.	200	Nazzarro, M.	360
Menestrina, F.	394; 288; 289; 50	Neto, S. C. S. R.	320
Menezes, R. M.	319	Nicoletti, D.	393
Mennickent Cid, S.	396	Nóbrega, R. O.	248
Merlo, M.	138	Novaes, C. G.	105; 225
Messina, G.	381; 24; 180; 181	Núñez, R. N.	82
Michlig, M.	287		
Michlig, N.	48	O	
Milani, M. L.	344		
Minaberry, Y.	52	Ojani, R.	159
Miñambres, G. G.	93	Ojeda, L. E.	185
Miranda Tassara, A.	396	Oliva, S. T.	387
Miranda, A. O.	292		

Oliveira, O. M.C.	387	Pedre, I.	91; 157; 38
Oliveira, R. V.	319	Pedro, J.	201
Oliver, C.	341	Peinetti, A. S.	110; 160; 37
Olivieri, A. C.	268; 297; 215; 231; 41; 45	Peixoto, L. B.	334
Olmo-García, L.	364; 369	Peixoto, P. S.	58
Olsina, R.	251	Pellegrino Vidal, R. B.	202
Onna, D. A.	96	Pellerano, R.	135; 213; 218; 244; 246; 247
Operto, M. A.	209	Pellerano, R. G.	247
Orozco I. M.	228	Peralta, C.	128
Ortega, A.	348	Pereira, E.	200
Ortega, L.	270	Pereira, S.	381; 24; 180
Ortiz, D. A.	349; 350; 271	Pereyra, M.	104; 368
Ortíz, M.	81	Pérez, M.	106; 107
Ortiz, M. C.	5; 46	Pérez, R. L.	20
Ortiz, P.	34	Perino, E.	131; 135; 138; 140; 143; 318
Ortiz, R. S.	254; 42	Petenatti, E. M.	247
Orzan, I.	201	Pfaffen, V.	34
Osorio Grisales, J.	394; 289	Philippe, V. A.	343
Osuna, Y.	33	Piccoli, P.	278
Otarola, J.	161	Pierini, G.	123; 169; 184
P			
Pacheco, M. E.	127	Pighin, D. G.	271
Pacheco, P.	272; 279	Pimentel, D.	370; 372
Pacheco, P. H.	120	Pinheiro, J. P.	162
Pachón Gómez, E. M.	362	Pinto, L.	214; 216; 223; 238
Pacioni, N. L.	82	Piol, M. N.	352
Padín, E.	260	Pisano, P. L.	125; 268
Padró, J.	340; 297	Pistón, M.	322
Pagani, A. P.	236	Pistonesi, M.	134; 149; 151; 386; 182; 184; 43; 53
Paiva, L.	200	Polizzi, P.	195
Palacios, E.	330	Polla, G.	77
Pallarola, D.	32	Pollio, M.	260
Palomeque, M.	330	Poo, J. I.	92
Panebianco, J. E.	118	Pordomingo A. B.	349; 271
Papa, V.	329	Pordomingo, A. J.	349; 271
Paradina, L.	269	Portugal, L. A.	225
Paradiso Langhoff, L.	315	Poza, C.	136; 137
Parat, C.	162	Pozo, K.	389
Parodi, B.	77; 23	Prendes, L.	309
Passeggi, M. C. G. (h)	165	Pretto, T.	85
Passos, E. A.	80; 83	Pribylova, P.	389
Paulo, G.	329	Primo, E.	188; 31
Pawliszin, J.	2	Promancio, E.	235
Paz Zanini, V. I.	163; 166	Puelles, M.	380
Pecini, E.	325	Putrino, D.	263
Pedra, P. P.	62	Q	
Pedraza Guevara Santos	363	Quesada, M.	26
		Quintas, P.	240

Quiroga, C.	97	Roquet, M. B.	138
R		Rosa, A. H.	162
		Rubianes M. D.	175; 187; 188; 189; 31; 36
Raba, J.	24; 381; 303; 318; 180; 181; 192; 35; 265	Rubio, C.	345; 116
Ramírez, D.	275	Ruiz Díaz, J. D.	375; 142; 218
Ramirez, D. A.	358; 273	Ruiz Pereyra E. N.	187
Ramirez, E. A.	374; 72	Ruiz, J.	366
Ramírez, M. L.	183	Ruiz, L.	344
Ramírez, S.	160	Rumbo, M.	374; 72
Ramos, I.I.	382; 390	Ruschel, C.F.C.	229; 237
Regiart, M.	192	S	
Reis, M.	254	Sá, I. P.	119
Reis, S.	382; 390	Saavedra, R.	136
Repetti, M. R.	287; 48	Sáez, P.	200
Restrepo, B.	370	Saffer, T.	351
Reta, M.	301; 338; 340; 290	Salas, S. D.	90
Rezzano, I.	108; 66	Sales, A.	345; 346; 111; 112; 116; 117; 211
Ribeiro, J. P.	105	Salines, N.	270
Riberi, W. I.	191	Salonia, J. A.	120
Ribone, M. E.	176	Salvarezza, R. C.	374; 72
Richter, P.	299; 156	Samios, D.	237
Rinaldi, A. L.	66; 307; 179	Sánchez Loredo, M. G.	157; 38
Rios, A.	370	Sánchez, G. H.	351
Rivas, G.	167; 168; 175; 183; 186; 187; 188; 189; 190; 31; 36; 39; 200	Sandoval, J.	33
Rivera Rodriguez, E.	135	Sandoval-Cortés, J.	173
Rivera, M.	76; 81	Santana, F. A.	225
Robledo, S. N.	169; 33; 220	Santana, M. V. A.	319
Robles, A. D.	195	Santarossa, D.	29
Rocha Soares, S. A.	249	Santiago, G.	98
Rodríguez Arce, E.	322	Santiago, G. M.	122
Rodríguez Areal, M.	211	Santillán, N.	308
Rodríguez Castro, M. C.	373	Santos Costa Monteiro, A.	162
Rodríguez, M.	337; 211	Santos Neto, J. H.	225
Rodríguez, M. C.	183; 190	Santos, A. M. P.	252; 253
Rodríguez, M.S.	94; 212	Santos, A. P.	105
Rodríguez, S.	94	Santos, B. G.	105
Rodríguez-Cáceres, M. I.	198	Santos, Bruna Rosa da Silva	129
Romanin, D.	374; 72	Santos, E.	214
Romão, I. L. S.	105	Santos, G. O. D.	206; 207
Romeo, F.	43	Santos, I.F. dos	395
Romero, K.	287	Santos, L. O.	252; 253
Romero, L.	296	Santos, M.	371
Romero, L. M.	68; 333; 50	Santos, M. C.	119
Romero, M.	379	Santos, R.	134
Romero, M. B.	195	Santos, R. M.	182
Ronco, N. R.	68; 50	Santos, Walter Nei Lopes dos	129
Roque, P.	330		

Sanz Ferramola, M.	181	Souza, S. O.	79; 80; 83
Sapag, K.	192	Souza, V. S.	100
Sapino, F.	208	Spahn, J.G.	139
Sarabia, L. A.	46	Spatz, J. P.	32
Saralegui, A. B.	352	Spisso, A.	272
Sarno, M. C.	366	Springer, V.	325; 58; 282; 53
Sartore, G. E.	149	Squella, J.	156
Sassone, S.	179	Šrámková, I.	61
Sauthier, M. C. S.	319	Strasser, E.	131; 140; 143
Savio, M.	349; 350; 353; 115; 118; 124; 305; 315; 204; 228; 230; 251	Stripeikis, J.	21
ScalaBenuzzi, M.	180	Strumia, M.	379
Scarbol, L.	150	Stürtz, N. G.	388
Schenone, A. V.	351		
Schinelli, G.	368	T	
Schneider, J.	96	Talio, C.	29
Schwaighofer, A.	95	Tamaño, G.	67
Sciscenko, I.	91	Tarditto, L. V.	171; 172
Segundo, M. A.	382; 390; 325; 58; 282	Tascon, M.	26; 295; 54
Segura Cenicerros, E. P.	173	Tauler, R.	199
Segura, E. P.	33	Tavares de Souza, C.	249
Serra, R. B. G.	385	Teglia, C. M.	304; 63; 49
Servant, R.	99; 378; 300	Teixeira, L. S. G.	147
Siano, G.	44	Tello, J.	140; 143
Sibaja, J.	71	Temporetti, I. A.	258
Sieben, J. M.	175	Tettamanti, C. S.	190
Sigrist, M.	113	Texeira, L. S. G.	100
Silva do Nascimento, D.	109; 227	Theodoro, M. T. F.	326
Silva Júnior, J. B.	387	Tironi, V.	337
Silva, A. C.	223	Tkach, V.V.	159
Silva, E. F.	103	Tognalli, N. G.	374
Silva, E. F. R.	253	Tomasini, E. P.	361
Silva, F.	272	Tombesi, N.	389; 283
Silva, L. O. B.	129	Tonello, N.	372; 220
Silva, Laiana Oliveira Bastos	130	Toral, M.	136; 137
Silva, M. F.	316; 35; 268; 276; 278; 279; 284; 56	Torres, A. S.	279
Simioli, A.	381	Torres, D. I.	155
Siqueira, M. P. M.	84	Torres, F.	200
Siracusano, G.	361	Torres, S.	142
Sklenářová, H.	61; 277	Trani, M.	339
Sliz, B.	376	Trentanni-Hans, G	212
Smichowski, P.	6; 77; 104; 107; 124; 23; 368; 336; 230	Tripodi, P.	110
Solich, P.	61; 277	Tripodi, V.	324; 280; 281
Somaruga, C.	266	Triszcz, J. M.	262
Soto, C.	136; 137	Tudino, M.	96; 113; 21; 263; 52
Soto, V. C.	316	Tulli, F. G.	163
Sousa, A. C.	384; 385	Tysoe, W.	360
Souza, M. V. S.	147		
		U	
		Ugulino de Araújo, M. C.	182; 214; 217; 238

Uibrig, R.	386	Zambon, A.	356
Urreta, S.	196	Zmozinski, A. V.	85; 87
V		Zon, M. A.	169; 170; 171; 172; 173; 174; 191; 33; 238
Valdebenito, S.	299	Zubillaga, E.	99
Valdés, J.	71		
Vale, M. G. R.	79; 84; 85; 86; 87		
Valente, M.	379		
Vázquez, C.	133; 373		
Vazquez, F.	218; 246		
Vazquez, F. A.	375		
Vázquez, R. N.	377		
Vazquez, S.	97; 383		
Vedelago, J.	379		
Vega, M.	98		
Vega, M. J.	185		
Veglia, A. V.	78; 82; 90; 93; 65		
Vela, M. E.	374; 72		
Vera Candiotti, L.	63; 221		
Véras Neto, G. J.	151		
Véras, G.	145; 392; 216; 217; 248; 250; 255		
Vergara, C.	200		
Verni, E. R.	131; 250		
Vettorazzi, N. R.	171; 172		
Vianna-Soares, C. D.	367		
Vicario, A.	192		
Vicente, F. H. G.	250		
Vignaduzzo, S. E.	208; 209		
Villafañe, R. N.	213; 244		
Vizioli, N.	294		
Vuolo, J. C.	262		
W			
Welz, B.	4; 86; 87		
irth, S.	177		
Wuilloud, R.	347; 106; 107; 121; 306; 219		
Y			
Yagodynets, P. I.	159		
Yelenich, O.	159		
Yonny, M. E.	261		
Z			
Zaldarriaga Heredia, J.	115; 305		